Über
Hydrate und Salze von Aldehyden und Ketonen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Felix Krämer
aus Leipzig.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle (Saale).
Buchdruckerei Heinrich John.
1915.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Paal.**

Leipzig, den 18. Mai 1915.

Der Procancellar:
Zimmern.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch

für die Anregung zu dieser Arbeit ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546828_0055

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

Einleitung 7

Allgemeiner Teil 9

Optische Charakteristik der Aldehyde und Ketone . . 9

Aldehyde und Ketone, die ihr typisches Absorptionsband bezw. Farbband in Wasser- und Alkohollösung verlieren 12

Aldehyde und Ketone, die in allen Medien ihr typisches Absorptions- bezw. Farbband beibehalten 14

Kurze Zusammenfassung 17

Enolisierbare Polyketone oder Keto-Enole 19

Salzbildung der ringförmigen Keto-Enole 21

Spezieller Teil 23

Experimentelles 23

Dimethyltriketopentamethylen 23

Hydrat des Trichlortetraketohexamethylens . . . 23

Alloxantinsalze 24

Dimethylalloxan 25

Triketopentan 26

Phenylmethyltriketon 27

Optisches 28

α-Halogensubstituierte Aldehyde und Ketone . . . 28

Nichthalogenisierte Aldehyde und Ketone 32

Vicinale Polyketone 38

Alloxane 42

Chinone 43

Ringförmige Keto-Enole 46

Violette Salze aus Keto-Enolen und Alloxantinen . 49

Einleitung.

Der Zustand gewöhnlicher Aldehyde und Ketone in Wasser ist meist noch unbekannt. Es fragt sich, ob sie unverändert bleiben, ob sie als Solvate gelöst werden, oder ob sie in Dihydroxylverbindungen vom Typus $R \cdot CH(OH)_2$ bezw. $R \cdot C(OH)_2 \cdot R$ übergehen.

Diese Fragen lassen sich durch die optische Methode beantworten.

So ist neuerdings von Purvis[1]) gefunden worden, daß die Aldehyde, wie dies für die Ketone schon bekannt war, ein charakteristisches Absorptionsband aufweisen, wogegen das Chloralhydrat bezw. die Lösung des Chlorals in Wasser im Gegensatz zum Anhydrid nur Endabsorption zeigt. Die selektive Absorption ist nach allgemeiner Annahme durch das Vorhandensein der ungesättigten Karbonylgruppe bedingt. Das allgemein absorbierende Chloralhydrat besitzt demnach keine freie Karbonylgruppe mehr und ist deshalb nach Purvis eine wahre Dihydroxylverbindung von der Formel $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$.

Analog wie das Chloral verhalten sich nun, wie die vorliegende optische Untersuchung zeigt, die übrigen aliphatischen halogenisierten Aldehyde und Ketone mit beständigen Hydraten, nicht aber die halogenfreien Verbindungen, die keine festen Hydrate bilden.

Ferner wird bekanntlich die Farbe der vicinalen Di-, Tri- und Tetraketone mit der Anzahl der in Nachbarstellung befindlichen Karbonylgruppen vertieft. Eine Zusammenstellung dieser Polyketone auf Grund optischer Untersuchung findet sich in der Arbeit von J. Retinger.[2]) Ich habe im folgenden die darin erhaltenen Resultate ergänzt und zum Teil berichtigt.

---

[1]) Purvis und Mc. Cleland: J. Lond. Chem. Soc. **101**, 1810 (1912).

[2]) Diss. Leipzig 1913.

Da man bei einigen Chinonen wie z. B. bei Anthrachinon, Phenanthrenchinon und Kampferchinon im Zweifel sein kann, ob sie eigentliche Chinoneigenschaften besitzen oder vielmehr den Charakter von Diketonen zeigen, so wird auch das optische Verhalten der Chinone mit dem der Polyketone kurz verglichen werden.

Anscheinend im Gegensatz zu den farbigen vicinalen Polyketonen sind zahlreiche ringförmige Karbonylverbindungen, vor allem die von Hantzsch,[1]) Landolt[2]) und Nef[3]) untersuchten Spaltungsprodukte der Chlor- und Bromanilsäure, farblos, obgleich sie im Sinne der bisher üblichen Auffassung ebenfalls benachbarte Karbonylgruppen besitzen. Diese farblosen Verbindungen haben aber sämtlich saure Eigenschaften; es liegt daher nahe, die Farblosigkeit durch Enolbildung zu erklären; alsdann würden sie keine benachbarten Karbonyle mehr enthalten und deshalb auch farblos sein.

Diejenigen Polyketone, die imstande sind Salze zu bilden, zu denen unter anderem auch das von Claisen und Ewan[4]) dargestellte sogenannte Oxalyldiäthylketon und Oxalyldibenzylketon, sowie die Alloxantine gehören, lassen sich in zwei Gruppen teilen. Einige bilden nur farblose bezw. schwach gelbe Salze, andere neben diesen Salzen noch solche von intensiv blauer oder violetter Farbe. Letzteres gilt für das sogen. Oxalyldibenzylketon, sein Acetyl- und Monomethylderivat sowie für die Alloxantine. Auch diese intensiv farbigen Salze sind optisch untersucht worden.

---

[1]) Berl. Ber. **21**, 2421 (1888); **22**, 2841 (1889); **25**, 827 (1892).
[2]) Berl. Ber. **25**, 842 (1892).
[3]) J. pr. Chem. **42**, 170 (1890).
[4]) Ann. Chem. **284**, 248 (1895).

Allgemeiner Teil.

Optische Charakteristik der Aldehyde und Ketone.

Alle einfachen aliphatischen Aldehyde und Ketone besitzen, was bereits bekannt ist, ein typisches hochgelegenes, also nur in konz. Lösungen zu beobachtendes Absorptionsband im Ultraviolett. Dieses ist bei den homologen Aldehyden in höherem Grade als bei den homologen Ketonen veränderlich; es vertieft sich recht erheblich mit Zunahme des Molekulargewichtes (Tafel Ia),[1]) während umgekehrt das Band des dem Acetaldehyd homologen Acetons etwas höher liegt als das des Acetaldehydes, was wohl durch Symmetrieverhältnisse bedingt sein mag. Auch die chlorierten Aldehyde und Ketone absorbieren stärker als die nicht substituierten; ihr Band vertieft sich mit der Anzahl der der Karbonylgruppe benachbarten Halogenatome, also in der Reihenfolge Acetaldehyd, Monochloracetaldehyd, Butylchloral ($CH_3 \cdot CH\,Cl \cdot CCl_2COH$), das als Homologes des schwerer zugänglichen Dichloracetaldehyds angesehen werden kann und Chloral. (Tafel Ib.) Eine Ausnahme macht allerdings das Hexachloraceton, da es, wohl wieder in Folge seines symmetrischen Baues, schwächer absorbiert als 1, 2, 3-Trichloraceton. (Spez. Teil, Tafel IV.)

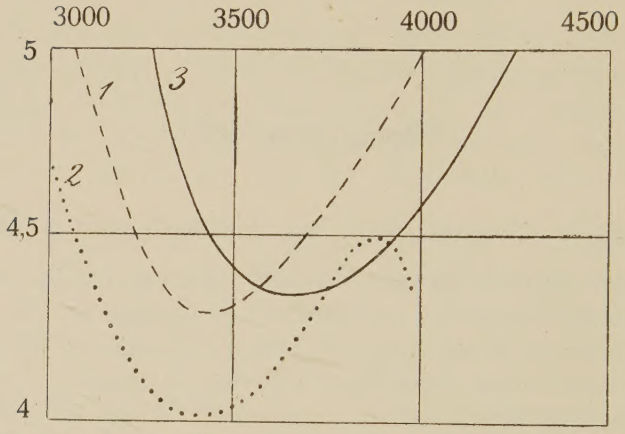
Komplizierter absorbieren vicinale Polyketone, am einfachsten noch die wasserfreien gelben Alloxane, die auch nur ein einziges allerdings ins sichtbare Spektralgebiet verschobenes Band besitzen, während alle die übrigen eigentlichen Di-, Tri- und Tetraketone $R_1 \cdot (CO)_n \cdot R_2$ außer diesem Farbband noch ein Ultraviolettband besitzen.

Alle Aldehyde und Ketone sind also in dem Gebiet des Ultravioletts, in dem die Fettsäuren nur allgemein absorbieren, durch selektive Absorption charakterisiert. Ihr Absorptionsband wird nach Henri und Bielecki[2]) durch die freie Karbonyl-

[1]) In den Tafeln sind die Schwingungszahlen als Abszissen, die Logarithmen der Schichtdicken bezogen auf $\frac{n}{10000}$ Konz. als Ordinaten eingetragen.

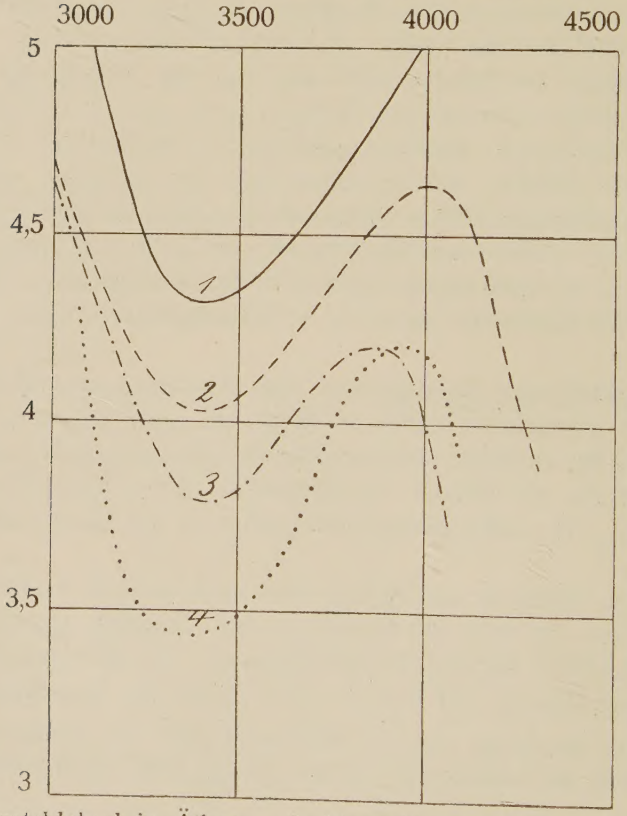
[2]) Berl. Ber. 46, 3627 (1913).

Tafel Ia. **Einfluß der Homologie.**



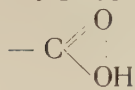
1. Acetaldehyd in Äther. 2. Isovaleraldehyd in Äther.
3. Aceton in Äther.

Tafel Ib. **Einfluß der Halogenatome.**



1. Acetaldehyd in Äther. 2. Monochloracetaldehyd in Äther.
3. Butylchloral in Äther. 4. Chloral in Äther.

gruppe bezw. die Restaffinität ihres Sauerstoffatomes erzeugt. Demgegenüber wollen Henderson und Heilbronn[1]) auf Grund ihrer Beobachtung, daß Hexamethylaceton $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ keine selektive Absorption aufweist, die selektive Absorption der Karbonylverbindungen auf eine gewisse Art intramolekularer Schwingungen zurückführen. Nach ihrer Ansicht wird das Absorptionsband nicht durch die Karbonylgruppe an sich erzeugt, sondern nur durch die Wirkung ihres ungesättigten Sauerstoffatomes auf ein an benachbarten Kohlenstoffatomen gebundenes Wasserstoffatom. Diese Erklärung wird aber durch die von mir gefundene Tatsache widerlegt, daß das Hexachloraceton, obwohl es überhaupt keine Wasserstoffatome mehr besitzt, dennoch ein Absorptionsband zeigt. Da ferner auch das Hexamethylaceton wenigstens die Andeutung eines Bandes aufweist, also nur graduell verschieden ist, so wird man danach mit V. Henri der ungesättigten Karbonylgruppe allein die selektive Absorption zuschreiben dürfen. Dagegen ist die von ihm gleichzeitig der Karboxylgruppe wegen des Fehlens dieses Bandes zuerteilte Formel



mit zwei vierwertigen Sauerstoffatomen gegenüber der

einfachen Formel von Hantzsch und Scharf[2]) durchaus unwahrscheinlich, da der Sauerstoff bekanntlich ebenso wie der Stickstoff nur bei der Salzbildung eine höhere Valenz annimmt.

Die obige optische Charakteristik der Aldehyde und Ketone gilt aber ohne Ausnahme nur für den homogenen Zustand sowie für die Lösungen in indifferenten Medien wie Chloroform und Äther, nicht aber für Wasser- und Alkohollösungen. Alle Aldehyde und Ketone lassen sich nach ihren optischen und damit auch chemischen Veränderungen durch Wasser und Alkohole in zwei bezw. drei Gruppen einteilen.

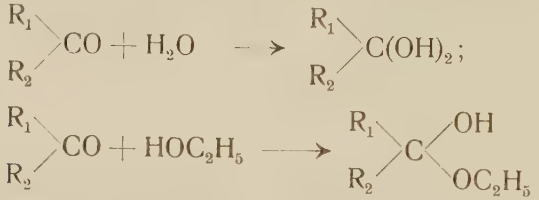
---

[1]) Berl. Ber. **47**, 876 (1914).
[2]) Berl. Ber. **46**, 3570 (1913).

1. Aldehyde u. Ketone, die ihr typisches Absorptionsband bezw. Farbband in Wasser- und Alkohollösung verlieren.

Hierher gehören:

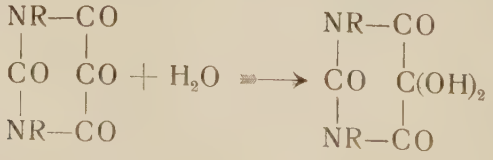
a) Alle α-monohalogenisierten Aldehyde und viele α-halogenisierte Ketone; dieselben absorbieren also nur in indifferenten Lösungsmitteln wie Chloroform, Äther usw. selektiv, aber in Wasser und Alkoholen nur sehr schwach allgemein und sind alsdann optisch den Acetalen $R \cdot CH(OC_2H_5)_2$ äußerst ähnlich. (Tafel II.) Deshalb sind sie in diesen Lösungsmitteln sicher als Dioxyverbindungen bezw. deren Monoalkyläthern gelöst. Es spielen sich also beim Lösen folgende Vorgänge ab:



Die meisten dieser Verbindungen existieren bekanntlich als sogenannte Hydrate oder Alkoholate auch in festem Zustand, doch ist z. B. danach auch Monochloracetaldehyd, obgleich er nur ein festes Halbhydrat bildet, doch in Wasser oder Alkoholen als Dioxyverbindung gelöst. (Tafel IV c.)

Beiläufig bemerkt absorbieren auch Paraldehyd und Aldehydammoniak als nächst verwandte, völlig gesättigte Verbindungen ganz ähnlich (Tafel II), also nur schwach allgemein.

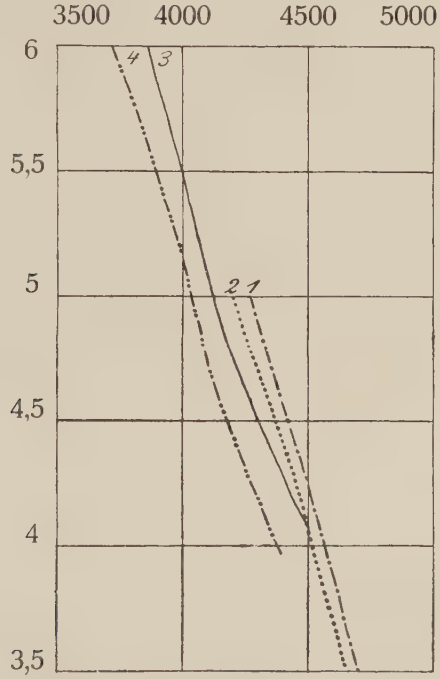
b) Die Alloxananhydride. Bei diesen wird dieser Vorgang bereits sichtbar, weil sie bekanntlich gelb sind, während ihre sogenannten Hydrate und Alkoholate farblos sind und nur allgemein absorbieren. Beim Auflösen in Wasser oder Alkoholen wird also das „Farbband" zerstört und zwar durch Verwandlung des mittleren Karbonyls in $C(OH)_2$ resp. $C(OH)(OR)$.



c) Einige α-halogenisierte vic. Diketone wie s.-Tetrabromdiacetyl und alle vicinalen Tri- und Tetraketone. Deren Spektrum, das in indifferenten Medien ein Farbband und ein tief liegendes,

meist stark veränderliches Ultraviolettband aufweist, verliert also in Wasser und Alkoholen das Farbband und behält das Ultraviolettband bei, so daß sie alsdann im sichtbaren Spektralgebiet nur allgemein, wie die Alloxanhydrate, im unsichtbaren aber noch selektiv absorbieren. Da nun alle gelben Triketone farblose feste Hydrate bilden, so wird das Verschwinden des Farbbandes auch hier durch Bildung von Dioxyverbindungen veranlaßt.

Tafel II. **Aldehydderivate ohne Karbonylgruppe.**



1. Acetal. 2. Chloral. 3. Paraldehyd. 4. Acetaldehydammoniak. Sämtlich in C_2H_5OH.

Die betreffenden Hydrate sind also wahre Dioxyverbindungen $R_1 \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot R_2$, auch Tetrabromdiacetyl wird danach von Wasser zu der Verbindung $CHBr_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot CHBr_2$ gelöst.

Es gilt also allgemein: Die oben besprochenen Aldehyde und Ketone werden durch Vernichtung ihres der freien Karbonylgruppe zukommenden Absorptionsbandes in Wasser und Alkoholen zu wahren Dioxyverbindungen von Acetal-ähnlicher Absorption.

Der umgekehrte Vorgang, die Anhydrisierung dieser Dioxyverbindungen, vollzieht sich, wie optisch durch Wiedererscheinen des typischen Absorptionsbandes festgestellt wurde, bei fast allen diesen Stoffen mit Ausnahme der Alloxanhydrate schon durch indifferente Medien; so enthält zum Beispiel eine ätherische Lösung von Chloralhydrat zum größten Teil freies Chloral, während die Lösungen der vic. Polyketonhydrate in indifferenten Mitteln sehr weitgehend die freien Polyketone enthalten. Die wasserfreien Alloxane entstehen aber erst durch stark wasserentziehende Stoffe aus den farblosen Dioxyverbindungen; so z. B. Dimethylalloxan durch Essigsäureanhydrid, und gewöhnliches Alloxanhydrat läßt sich in Lösung überhaupt nicht in das Anhydrid verwandeln. Die Anhydrisierung durch indifferente Lösungsmittel ist abhängig von der Menge des Lösungsmittels. Je verdünnter die Lösungen sind, um so mehr Anhydrid enthalten sie. Optisch stimmt also das Beer'sche Gesetz bei solchen Lösungen nicht, doch sind die Abweichungen bei den hier untersuchten Stoffen nicht sehr groß, so daß die eigentlich beobachteten Kurvenbüschel durch mittlere Kurven ersetzt worden sind. Vergleiche hierzu im speziellen Teil die Tafeln III, IVa und XV.

Während die Hydratisierung bezw. Alkoholisierung wohl wegen des großen Überschusses an Lösungsmittel augenblicklich erfolgt, verläuft die Anhydrisierung mit messbarer Geschwindigkeit. Bei den gelb bis roten Polyketonen lassen sich diese Zeitphänomene direkt durch eine allmähliche Farbenänderung wahrnehmen; so werden die frisch bereiteten, anfangs fast farblosen und nur beim Diphenyltetraketon anfangs gelben Chloroformlösungen der farblosen oder gelben Hydrate der Polyketone allmählich dunkelgelb oder rot.

Ein optisch merkbarer Einfluß der Temperatur auf die Anhydrisierung ließ sich nicht feststellen; wenigstens blieben Lösungen von Chloralhydrat, Butylchloralhydrat usw. in Alkoholen bei Temperaturen zwischen 18° und 70° unverändert.

2. Aldehyde u. Ketone, die in allen Medien ihr typisches Absorptionsband bezw. Farbband beibehalten.

Von diesen Stoffen kann man zwei allerdings nicht scharf getrennte Gruppen unterscheiden:

a) Verbindungen, die in allen Lösungsmitteln optisch fast unveränderlich sind, und die danach keine optisch nachweisbaren

Hydrate bezw. Solvate bilden, z. B. Kampferchinon und 1, 4-Cyklohexandion. Die Existenz solcher Hydrate soll jedoch um so weniger geleugnet werden, als bekanntlich nach Hantzsch und Scharf[1]) Ameisensäure und Oxalsäure in Wasserlösung auch als Hydrate $R \cdot COOH \cdot H_2O$ und nicht als Trihydroxylverbindungen $R \cdot C(OH)_3$ gelöst sein müssen und dennoch nicht merklich anders absorbieren als die wasserfreien Säuren.

b) Verbindungen, deren typisches Absorptionsband in Wasser und Alkohol geschwächt, d. h. bei graphischer Darstellung nach oben und etwas nach rechts verschoben wird, aber nur bis zu einem stets leicht erreichbaren Minimum.

Hierher gehören die meisten übrigen Verbindungen, namentlich die aliphatischen Aldehyde und auch Diacetyl, während schon Aceton und 1, 4-Cyklohexandion optisch nur so wenig in diesem Sinne variieren, daß sie als Übergangsglieder zwischen den beiden Untergruppen erscheinen. Die Schwächung des Aldehydbandes und des Diacetyl-Farbbandes in Wasser und Alkoholen zeigt natürlich eine chemische Veränderung an, die auch hier durch diese Lösungsmittel, also durch Bildung von Hydraten bezw. Alkoholaten hervorgerufen sein muß. Dennoch können diese Additionsprodukte keine echten Dioxyverbindungen $R_1 \cdot C(OH)_2 \cdot R_2$ sein; denn letztere absorbieren, wie oben gezeigt wurde, nur allgemein und müßten daher, wenn sie überhaupt in merkbarer Menge auch hier z. B. aus Acetaldehyd sich bilden würden, nach dem Massenwirkungsgesetz mit steigender Verdünnung die Absorptionskurven kontinuierlich nach der Richtung der Kurven dieser nur schwach allgemein absorbierenden Dihydroxylverbindungen verschieben. Da aber die Absorption schon bei geringer Verdünnung konstant wird, so bedeutet dies, daß sich die ursprünglichen Verbindungen alsdann total in neue, ähnlich aber schwächer absorbierende verwandelt haben und diese können natürlich nichts anderes sein, als bloße Anlagerungsprodukte, also wahre Hydrate $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CO \ldots . H_2O$.

In alkoholischer Lösung werden natürlich die entsprechenden Alkoholate $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CO \ldots . HOC_nH_{2n+1}$ gebildet. Sehr bemerkens-

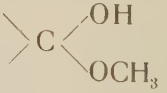
[1]) Berl. Ber. **46**, 3570 (1913).

merkenswert ist aber, daß diese letztere Reaktion im Unterschied zu der Hydratbildung, die stets momentan erfolgt, mit meßbarer Geschwindigkeit und in konz. Lösung nur unvollständig verläuft, also z. B. beim Acetaldehyd in Äthylalkohol zu einem Gleichgewicht

führt, was optisch im speziellen Teil (Tafel Va) nachgewiesen wird.

Ähnlich wie der Acetaldehyd bildet auch das Diacetyl nur ein hydratisches Anlagerungsprodukt, da sich sein Farbband in Wasserlösung nur nach oben verschiebt, aber nicht verschwindet.

Bei den aromatischen Aldehyden und Ketonen, wie Benzaldehyd und Benzil sind die optischen Veränderungen durch Wasser und Alkohole weit weniger deutlich, weil hier bereits durch die starke Eigenabsorption des Benzol-Restes die Kurven verändert werden und die Absorption des Karbonyls verdeckt wird. So wird die Absorption von Benzaldehyd und Benzil in Wasser bezw. verd. Alkohol nur unwesentlich verändert, also die Bildung von Hydraten nur angedeutet. Erst bei den Tri- und Tetraketonen der Benzolreihe kommt der Einfluß der Karbonyle optisch durch die Form der Absorptionskurven so deutlich zur Geltung, daß sich bei diesen, wie bereits erwähnt, die Einwirkung von Wasser und Alkoholen genau so wie bei den entsprechenden aliphatischen Verbindungen optisch feststellen ließ.

Die Kurven der p-Chinone werden durch Wasser oder verdünntem Alkohol ähnlich verändert wie die Absorptionskurve des Benzaldehydes, weisen also auch hier auf die Bildung von Solvaten hin. Daß aber auch gewisse Chinone wahre Dioxyverbindungen bilden können, wird durch die von Nef[1]) gefundene Tatsache sehr wahrscheinlich, daß der gelbe Chinontetracarbonsäureester ein farbloses Additionsprodukt mit zwei Molekülen Methylalkohol bildet, in dem jedenfalls statt der zwei Chinonsauerstoffatome zwei Gruppen  vorhanden sind.

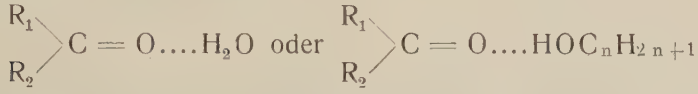
[1]) Ann. Chem. **258**, 318 (1890).

In kurzer Zusammenfassung läßt sich der Inhalt des bisher mitgeteilten am übersichtlichsten in etwas anderer Reihenfolge darstellen.

Man hat drei Gruppen zu unterscheiden, von denen aber die erste und die zweite nicht ganz scharf getrennt sind und beginnt zweckmäßig mit den gegen Lösungsmittel stabilsten Verbindungen.

1. Optisch in allen Medien unveränderliche Verbindungen, die also keine optisch nachweisbaren „Solvate“ bilden. Hierher gehören Kampferchinon und annähernd 1, 4-Cyklohexandion.

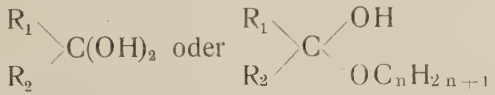
2. Optisch graduell veränderliche Verbindungen, deren Selektivabsorption in Wasser und Alkoholen geschwächt wird. Sie werden von Wasser und Alkoholen partiell oder total als Hydrate oder Alkoholate,



gelöst. Hierher gehören aliphatische einfache Aldehyde, Diacetyl, in schwächerem Grade Aceton und vielleicht auch Benzaldehyd, Benzil und die meisten p-Chinone.

Optisch prinzipiell veränderliche Verbindungen, welche chemisch durch Wasser oder Alkohol eine $>CO$-Gruppe in $>C(OH)_2$ bezw. $>C(OH)(OR)$ verwandeln.

a) Farblose Monokarbonylverbindungen, deren Selektivabsorption in Wasser und Alkoholen verschwindet und einer sehr schwachen kontinuierlichen Acetal-ähnlichen Absorption Platz macht, also Stoffe, welche chemisch durch Wasser und Alkohole in Acetal-ähnliche Dihydroxylverbindungen



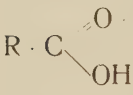
verwandelt werden. Hierher gehören alle in α-Stellung halogenisierten Aldehyde und die mehrfach halogenisierten Ketone, die feste Hydrate bilden.

b) Gelbe bezw. rote Polykarbonyl-Verbindungen, die ihr „Farbband“ ebenfalls in Wasser und Alkoholen verlieren und danach in diesen Lösungen zu farblosen oder höchstens gelben Dioxyverbindungen $R \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot R$ werden. Hierher gehören s-Tetrabromdiacetyl, alle vicinalen Tri- und Tetra-Ketone

einschließlich der Alloxane und wohl auch Chinon-tetracarbonsäureester.

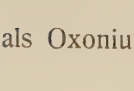
Diese Dioxyverbindungen bilden sich um so leichter aus den festen farbigen Anhydriden, je negativer die Umgebung des hydratisierungsfähigen Karbonyls wird. So bildet zum Beispiel Acetaldehyd gar keine Dioxyverbindung, sondern nur ein Hydrat, Monochloracetaldehyd in Wasser bereits eine Dioxyverbindung, Chloral und die meisten Triketone feste Dioxyverbindungen, die aber schon durch Lösen in Chloroform fast völlig gespalten werden. Diphenyltetraketon ist als Anhydrid in festem Zustande äußerst unbeständig und seine Dioxyverbindung wird in Chloroformlösung nur partiell anhydrisiert. Vergleiche hierzu im speziellen Teil die Kurven auf den Tafeln III, IV, XV.

Schließlich sei noch daran erinnert, daß die Hydrate von Karbonsäuren, von denen einige, z. B. das Oxalsäuredihydrat in festem Zustande bestehen, wegen ihrer großen typischen Ähnlichkeit mit den wasserfreien Säuren und ihrer völligen optischen Verschiedenheit von den Orthosäureestern $R \cdot C(OC_2H_5)_3$ nicht Trihydroxylverbindungen $R \cdot C(OH)_3$, sondern wahre Hydrate



sind, also nicht dem sogenannten Chloralhydrat, sondern dem nicht isolierbaren Aldehydhydrat $CH_3 \cdot CH{=}O \cdot H_2O$ entsprechen.

Nach alledem hat man also scharf zu unterscheiden zwischen Hydraten und Dioxy- bezw. Trioxyverbindungen, und der bekannte Satz über die Zahl der an einem Kohlenstoffatom existenzfähigen Hydroxylgruppen ist demnach folgendermaßen zu modifizieren: Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen an einem mit negativen Gruppen verbundenen Kohlenstoffatom bestehen bisweilen in festem Zustande, stets aber in Wasserlösung; drei Hydroxylgruppen können aber nicht einmal in Wasserlösung von einem Kohlenstoffatom gebunden werden; denn die bisweilen in festem Zustande existierenden Karbonsäurehydrate sind keinesfalls entsprechend einer noch in vielen Lehrbüchern aufgenommenen Auffassung als Trioxyverbindungen $R \cdot C(OH)_3$, sondern nur als bloße Hydrate $R \cdot COOH \quad OH_2$ oder vielleicht

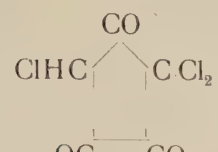


als Oxoniumsalze zu formulieren.

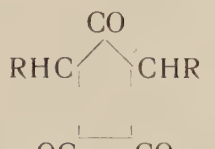
Enolisierbare Polyketone oder Keto-Enole.

Hierzu gehören die Spaltungsprodukte der Chloranilsäure wie sogen. Trichlortriketopentamethylen (Formel 1) und seine Derivate; außerdem das Claisen'sche[1]) sog. Oxalyldibenzylketon und das entsprechende Diäthylketon, die beide besser als symmetrisches Diphenyl- und Dimethyl-Triketopentamethylen (Formel 2) bezeichnet werden.

(1)

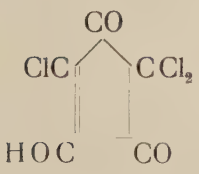


(2)

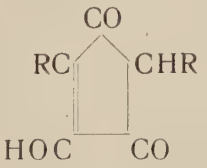


(R = CH_3 oder C_6H_5)

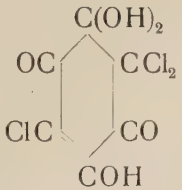
Diese Verbindungen sind sämtlich farblos oder höchstens schwach gelb und absorbieren nur im Ultraviolett selektiv. Sie enthalten daher sicher nicht zwei benachbarte Karbonylgruppen. Da sie nun außerdem mehr oder minder starke Säuren sind, so läßt sich das Fehlen des Farbbandes ebenso wie ihre stark saure Natur durch die Annahme von Enolbildung befriedigend erklären. Daher sind diese Verbindungen nicht Triketone, sondern Keto-Enole ohne benachbarte Karbonyle von folgender Struktur:



sogen. Trichlortriketopentamethylen.



(R = CH_3 oder C_6H_5) sogen. sym. Dimethyl- oder Diphenyltriketopentamethylen.



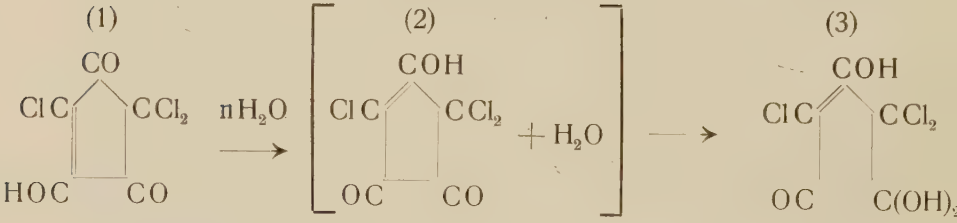
sogen. Trichlortetraketotexamethylenhydrat.

Auch optisch ähneln sie durch die Form und Lage ihrer Kurven dem Acetessigester-Enol und verwandten Verbindungen.

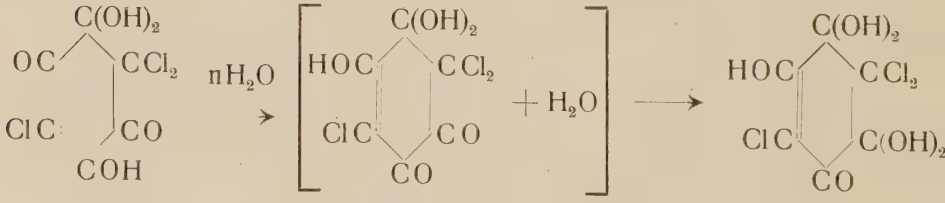
Auffallend ist es, daß die Absorptionskurven der Enole aus Trichlortriketopentamethylen und Trichlortetraketohexamethylen-

[1]) Ann. Chem. **284**, 248 (1895).

hydrat in wässriger Lösung unter Beibehaltung ihrer Form viel stärker nach dem Rot zu verschoben sind als in ätherischer. Diese Erscheinung, die sich beim Acetessigester und anderen Enolen nicht findet, wird durch die Annahme befriedigend erklärt, daß in wässriger Lösung ein anderes Enol vorhanden ist als in Äther, d. h. daß sich aus den primären Enolen (Formeln 1) wohl über die Zwischenstufe der echten Polyketone isomere Enole (Formeln 2) mit zwei benachbarten Karbonylen bilden, die sich aber, ähnlich dem Tetrabromdiacetyl, in wässriger Lösung spontan in die Dioxyverbindungen (Formeln 3) verwandeln im Sinne folgender Formeln:

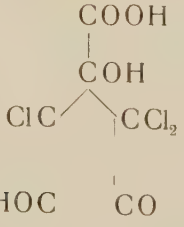


sogen. Trichlortriketopentamethylen.



sogen. Trichlortetraketohexamethylenhydrat.

Mit dieser Erklärung stimmt gut überein, daß das Enol der sogen. Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure



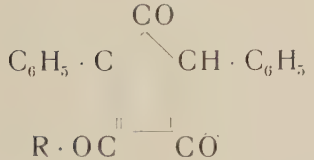
infolge der Unmöglichkeit seiner Isomerisation zu einem zweiten Enol, in Äther und Wasser optisch identisch ist.

Die Salzbildung dieser ringförmigen Keto-Enole

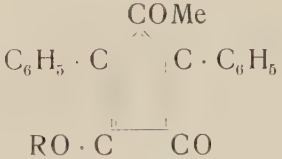
ist vor allem deshalb untersucht worden, weil sich unter den Salzen einige finden, die durch ihre intensiv blauviolette Farbe besonderes Interesse erregen, nämlich vor allem die Salze aus dem nur schwach gelben Enol des Diphenyl-Triketopentamethylens, des sog. Oxalyldibenzylketons.

Ähnlich dem Acetessigester, Oxalessigester und verwandten Verbindungen verhalten sich die Enole aus Trichlortriketopentamethylen, Trichlortetraketohexamethylenhydrat und Dimethyltriketopentamethylen bei der Salzbildung. Die Spektren dieser Verbindungen werden danach in alkalischer Lösung mehr oder weniger stark nach dem Rot zu verschoben, aber nicht wesentlich verändert, wie denn auch die Salze der beiden ersteren noch farblos und die des methylierten Ketons nur gelb sind. Dagegen sind die violetten Salze des Diphenylderivates im sichtbaren Spektrum total verschieden; denn ihre Absorptionskurve wendet sich hier plötzlich scharf nach unten. Über die Konstitution dieser Salze läßt sich nur folgendes sagen: Nach Claisen[1]) sind nur die Dimetallsalze des Diphenyltriketopentamethylens sowie die Monometallsalze seines Monomethyläthers und seiner Acetylverbindung von der Formel 1 violett, sie entsprechen also der Formel 2.

(1)



(2)



$R = CH_3$ oder CH_3CO.

Da nun von dem Dimethylderivat keine violetten Salze existieren, müssen die Benzolreste in einer allerdings noch unbekannten Weise an der Bildung der violetten Farbe beteiligt sein.

Analoge violette Salze sind aus Kondensationsprodukten des Benzils von Hantzsch und Glover,[2]) aus Reaktions-

[1]) Ann. Chem. **284**, 248 (1895).
[2]) Berl. Ber. **40**, 1519 (1907).

produkten von Phenylpropiolylchlorid auf Ketoverbindungen von Ruhemann und Merriman[1]) und aus Kondensationsprodukten des Oxalessigesters von L. J. Simon[2]) untersucht worden, allerdings ebenfalls, ohne daß die Ursache der intensiven Farbe befriedigend erklärt werden konnte.

Hierher gehören endlich auch die violetten Dimetallsalze aus Alloxantinen, die von Retinger[3]) beschrieben worden sind und dessen Beobachtungen von mir im experimentellen Teil in einigen Punkten ergänzt werden sollen.

---

[1]) J. Lond. Chem. Soc. **87**, 1383 (1905).
[2]) Comptes rend. **139**, 211 (1907).
[3]) Dissert. Leipzig 1913.

Spezieller Teil.

Experimentelles.

Zu den vorliegenden optischen Untersuchungen wurden teils käufliche Präparate nach vorheriger Reinigung bis zur optischen Konstanz benutzt, teils wurden die dazu nötigen Substanzen nach den allgemein üblichen in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt.

Die Verbindungen, bei deren Darstellung von den angegebenen Methoden abgewichen wurde, sowie sonstige bemerkenswerte Beobachtungen, sollen im folgenden behandelt werden.

Das Enol aus sym. Dimethyltriketopentamethylen (sogen. Oxalyldiäthylketon) wurde unter Anlehnung an die etwas unbestimmten Angaben von Claisen und Ewan[1]) folgendermaßen dargestellt:

Zu 2 Mol. Natriumäthylat in absol. Alkohol bringt man unter Eiskühlung eine Mischung von 1 Mol. Oxaläther und 1 Mol. Diäthylketon und läßt 24 Stunden stehen. Die Flüssigkeit samt der gelben Suspension wird alsdann mit Essigsäure neutralisiert, in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man erhält so bereits die Hauptmenge des Ketons als kristallinen Niederschlages vom Smp. 143°. Eine weitere Menge liefert der Äther-Extrakt des Filtrates.

Die nach dem Abdestillieren zurückbleibenden großen gelblichen Kristalle werden durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die Gesamtausbeute beträgt 70% der berechneten, ist also erheblich besser als nach der von Claisen und Ewan angegeben Methode.

Das Hydrat des Trichlortetraketohexamethylens wurde nach Landolt[2]) aus Chloranilsäure und freier Unter-

[1]) Ann. Chem. **284**, 248 (1895).
[2]) Berl. Ber. **25**, 842 (1892).

chlorigsäure dargestellt. Doch enthielt meine aus Merkurioxyd und Chlorwasser erhaltene Unterchlorigsäurelösung etwas Merkurichlorid gelöst und ergab deshalb statt des reinen Hexamethylenderivates ein Quecksilberhaltiges Produkt. Ein sofort reines Präparat wurde mit Hilfe der durch Schütteln von Silberkarbonat mit Chlorwasser hergestellten Unterchlorigsäurelösung gewonnen.

Zu den Untersuchungen der Alloxantinsalze wurden die mir von Retinger [1]) zur Verfügung gestellten Verbindungen, die Dialursäure, das Kaliumdialurat, Acetyldialursäure, Alloxantin und Alloxan benutzt, die gegebenenfalls durch Umkristallisieren nochmals gereinigt wurden.

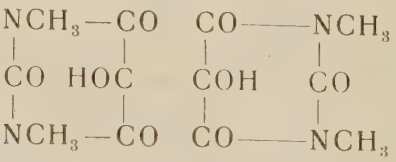
Das violette Bariumsalz des Tetramethylalloxantins, das von Retinger wegen seiner Zersetzlichkeit nicht rein erhalten werden konnte, gewann ich auf folgende Weise:

Sehr fein gepulvertes Tetramethylalloxantin wird in einer dickwandigen Flasche, die mit Kohlendioxydfreier Luft gefüllt ist, mit überschüssigem Barytwasser mehrere Stunden lang geschüttelt, bis die gesamte Substanz homogen violett gefärbt ist. Man filtriert hierauf unter Ausschluß von Kohlendioxyd, trocknet bei gelinder Wärme im kohlensäurefreien Luftstrome und erhält so ein in verschlossenen Gefäßen ziemlich beständiges dunkelviolettes Salz, das den Bariumgehalt reinen Salzes aufweist.

Die Analyse ergab:

0,1210 g Sbst:	0,0495 g Ba CO_3
0,1430 g Sbst:	0,0587 g Ba CO_3
$C_{12}H_{12}O_8N_4$ Ba:	Ber. Ba 28.72
	Gef. 28.41 28.55.

Da im Tetramethylalloxantin



alle Imid-Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind, so können die violetten Alloxantinsalze nicht etwa durch Beteiligung dieser Wasserstoffatome entstanden sein.

Die Alloxane nehmen im Vergleich mit den übrigen Polyketonen dadurch eine gewisse Ausnahmestellung ein, daß sich ihre

[1]) Dissert. Leipzig 1913.

farblosen Hydrate nur sehr schwer anhydrisieren lassen. So hat erst vor kurzem Biltz[1]) die wasserfreien gelben Alloxane erhalten und zwar durch Erhitzen der Hydrate im Vakuum. Die gelben Anhydride sollen nun nach seinen Angaben auch in Alkoholen mit tiefgelber bis orangeroter Farbe in Lösung gehen, erst beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas heller bezw. entfärbt werden und dann bei genügender Konzentration die farblosen Alkoholate ergeben.

Diese etwas auffallenden Angaben sind jedoch irrtümlich. Wie gefunden wurde, ist die rotstichige Färbung der alkohol. Lösung im wesentlichen durch geringe Verunreinigungen der durch Destillation erhaltenen Alloxananhydride hervorgebracht worden, die allem Anscheine nach aus Murexid bezw. dessen Di- und Tetramethylderivaten bestehen. Da diese Farbstoffe durch Säuren leicht zerstört werden, so wird dadurch die Aufhellung der alkoholischen Lösungen durch Chlorwasserstoffgas erklärt. Die Richtigkeit dieser Annahme wird dadurch bestätigt, daß sich die reinen Alloxananhydride in Alkohol farblos lösen.

Trotz Biltz's Angabe, daß sich die wasserfreien Alloxane nicht durch Anhydrisierung der Hydrate in Lösungen erhalten ließen, konnte doch das Dimethylalloxanhydrat mit Essigsäureanhydrid leicht in das vollkommen reine Anhydrid verwandelt werden. Beim gewöhnlichen Alloxan, das sich ja auch nach Biltz weit schwieriger anhydrisieren läßt, gelang dies allerdings nicht.

Reines Dimethylalloxananhydrid wird folgendermaßen sehr einfach erhalten:

5 Teile des Monohydrates werden in 20 Teilen siedendem Essigsäureanhydrid gelöst. Beim Erkalten kristallisieren 3 Teile rein-gelbes Dimethylalloxananhydrid vom Smp. 270° aus.

Die Analyse ergab:

0,1365 g Substanz:		0,2167 g CO_2	0,0468 g H_2O
0,1500 g Substanz:		0,2310 g CO_2	0,0512 g H_2O
$C_6H_6O_4N_2$	Ber.	C 42.35	H 3,56
	Gef.	C 42.32, 42.00	H 3.81, 3.79.

Die rein gelbe Substanz wird an der Luft sehr leicht rotgelb, wohl durch Einwirkung geringer Mengen Ammoniaks, die sich ständig in der Laboratoriumsluft vorfinden; denn bringt man etwas Dimethyl-Alloxan oder auch gewöhnliches Alloxan mit Ammoniak

[1]) Berl. Ber. **45**, 3659 (1912.)

zusammen, so bildet sich ein intensiv roter Farbstoff, der sich gegenüber Säuren als auch Alkalien wie Murexid verhält. In Ammoniak-freier feuchter Luft bezw. durch Wasser wird es glatt in das farblose Hydrat verwandelt.

Etwas ausführlicher zu behandeln ist die Darstellung des Dimethyl- und des Phenylmethyltriketons.

Triketopentan (Dimethyltriketon), $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ wird gewonnen nach Sachs und Römer[1]) aus Acetylaceton durch alkalische Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin und darauffolgende Spaltung des entstandenen Produktes mit Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther und Alkohol verdampft und aus dem Rückstand durch Vakuumdestillation das reine Triketon vom Sdp. 55—56° bei 12 mm erhalten.

Die Ausbeute war jedoch oft sehr gering, da die Vorschrift ziemlich unbestimmt nur so lautet, daß man zu einer siedenden Lösung von 24 g Acetylaceton und 36 g p-Nitrosodimethylanilin in 120 g abs. Alkohol 4,4 ccm Natronlauge (d = 1,36) geben und dann noch die anfangs grüne Flüssigkeit im Sieden erhalten soll, bis sie rein rot geworden ist. Nun wurde aber die Farbe nie rein rot; denn dünnere Schichten besaßen stets einen Stich ins grüngelbe. Infolgedessen erhält man oft die Flüssigkeit zu lange im Sieden und bekommt alsdann nur eine ganz schlechte Ausbeute. So empfiehlt es sich, bei den angegebenen Mengen nur etwa 5 bis 6 Minuten zu kochen und dann die Flüssigkeit, ohne Rücksicht auf die Farbe, weiter zu verarbeiten. Man erhält alsdann etwa 10 g reines bei 55—56° und 12 mm siedendes Triketopentan = 36,5 % der theoretischen Ausbeute.

Seine Farbe ist nach Angabe der Autoren rotgelb. Die Angabe Retingers,[2]) daß das reine Triketopentan gelb sei und die rotgelbe Farbe durch Verunreinigungen hervorgerufen werde, konnte ich nicht bestätigen. Das Triketon ist sehr hygroskopisch und hydratisiert sich an der Luft sehr schnell zu dem farblosen kristallisierten Monohydrat $CH_3 \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, das Sachs und Römer als eine sauer reagierende zerfließliche Substanz vom Smp. 30 bis 52° beschreiben.

[1]) Berl. Ber. **34**, 3052 (1901).
[2]) Dissert. Leipzig 1913.

Die Angabe Retingers,[1]) daß das Hydrat bei 113 bis 114° schmelze und nicht zerfließlich sei, veranlaßte mich zur Nachprüfung seiner Versuche mit dem Erfolg, daß das Hydrat aus reinem Triketopentan nach dem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 57° schmilzt, während es nach Sachs unscharf zwischen 30° und 52° schmelzen soll. Es verflüssigt sich aber beim Aufbewahren ziemlich rasch unter Zersetzung und reagiert wohl deshalb auch sauer.

Die Substanz wurde zur völligen Sicherheit analysiert und entsprach der Hydrat-Formel.

0,1652 g Substanz: 0,2751 g CO_2, 0,0940 g H_2O
0,1430 g Substanz: 0,2373 g CO_2, 0,0792 g H_2O
$C_5H_8O_4$ Ber. C 45.43 H 6.12
Gef. C 45.41, 45.25 H 6.32, 6.15.

Retinger hatte anstatt des Hydrates das von Sachs und Wolff[2]) dargestellte Additionsprodukt von Triketopentan und Acetylaceton vom Smp. 112° erhalten, was auch durch eine Analyse, die ich mit dem von Retinger erhaltenen Körper ausführte, bestätigt wurde.

Die Analyse ergab:

0,1588 Substanz: 0,3228 g CO_2, 0,0959 g H_2O
$C_{10}H_{14}O_5$ Ber. C 55.85 H 6.54
Gef. C 55.49 H 6.74

Das Phenylmethyltriketon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, wurde analog wie das Triketopentan nach Sachs und Römer[3]) aus Benzoylaceton und p-Nitrosodimethylanilin hergestellt. Auch hier erhielt Retinger ein Produkt von etwas anderem Verhalten als wie die beiden Autoren gefunden hatten, doch ergab sich bei Wiederholung der Synthese ein Triketon mit allen von Sachs und Römer[3]) angegebenen Eigenschaften.

[1]) Dissert. Leipzig 1913.
[2]) Berl. Ber. **36**, 3221 (1903).
[3]) Berl. Ber. **35**, 3314 (1902).

Optisches.

Wie im allgemeinen Teil erwähnt, werden die Dihydroxylverbindungen der Aldehyde und Ketone in indifferenten Lösungsmitteln wie Äther und Chloroform nicht vollständig anhydrisiert, sondern erst durch Schütteln dieser Lösungen mit etwas Phosphorsäureanhydrid oder konz. Schwefelsäure total in die freien Aldehyde und Ketone verwandelt. Im letzteren Falle setzt sich die Schwefelsäure rasch am Boden des Gefäßes ab und bleibt beim Ausgießen der Lösung an demselben haften, so daß die Lösung selbst völlig klar ist. Durch die Wasser entziehende Wirkung dieser beiden Stoffe können also auch solche Aldehyde und Ketone, die in freiem Zustande sehr unbeständig sind, wie z. B. das an der Luft sich augenblicklich in das Hydrat verwandelnde Diphenyltetraketon $C_6H_5 \cdot (CO)_4 \cdot C_6H_5$, optisch in Lösung untersucht werden. Die beiden Anhydrisierungsmittel verändern derartige Lösungen chemisch nur, wenn sie lange mit ihnen in Berührung bleiben.

Wir behandeln diesen Abschnitt in der im allgemeinen Teil gegebenen Reihenfolge.

α-Halogensubstituierte Aldehyde und Ketone.

Alle diese Stoffe zeigen also nach Tafel III und IV in indifferenten Lösungsmitteln ein charakteristisches Band, das wie das des Acetons zwischen $\frac{1}{\lambda} = 3000$ bis 4000 liegt. Die Lösungen in Wasser und Alkohol absorbieren sehr schwach allgemein, enthalten also die zugehörigen Dihydroxylverbindungen

$$R \cdot CH\langle^{OH}_{OH} \quad \text{bezw.} \quad R \cdot CH\langle^{OH}_{OC_2H_5}$$

Die optische Untersuchung des Chlorals durch Purvis[1]) ist auf Tafel III a vervollständigt worden. An Stelle des schwerer zugänglichen Dichloracetaldehydes ist auf Tafel III b das Butylchloral $CH_3 \; CH_2Cl \cdot CCl_2 \cdot C\langle^{O}_{H}$ getreten, das auch eine feste Dihydroxylverbindung bildet. Tafel III c enthält den Monochloracetaldehyd, der in festem Zustand nur als Halbhydrat existiert.

Diese drei Chlor-Aldehyde absorbieren zwar als solche mit Zunahme der Chloratome zunehmend stärker, verhalten sich aber sonst völlig gleichartig, so daß also auch der Monochloraldehyd als Dihydroxylverbindung in Wasser gelöst ist und sein Halbhydrat demnach wohl die Formel

$$CH_2Cl \cdot CH\langle^{OH}_{O}\rangle CH \cdot CH_2Cl\langle^{HO}\rangle$$

erhalten dürfte.

1, 2, 3-Trichloraceton $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$ bildet zwar ein abnormes Hydrat mit zwei Molekülen Wasser, verhält sich aber optisch, wie aus Tafel IV a ersichtlich, ganz ähnlich wie die gechlorten Aldehyde. Daher ist das eine Molekül Wasser sicher in der Dioxyverbindung fixiert und das zweite Molekül additiv gebunden, entsprechend der Formel $CH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CCl_3 \; H_2O$.

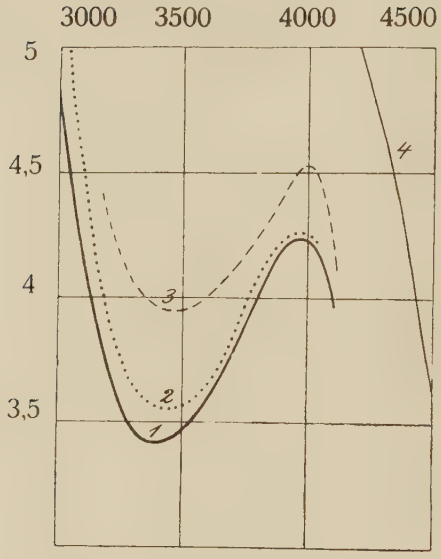
Auch das Hexachloraceton $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl_3$ verhält sich, wie Tafel IV b zeigt, analog; sein Hydrat hat also die normale Formel $CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CCl_3$.

Während zu den optischen Untersuchungen des Hexachloracetons das homogene Keton selbst verwendet wurde, wurde vom flüssigen Trichloraceton nur das feste Hydrat dargestellt und dieses dann, wie oben angegeben, in Äther- und Chloroformlösung mittels Phosphorsäureanhydrid oder conc. Schwefelsäure anhydrisiert.

Daß bei steigender Temperatur die Dioxyverbindungen in Wasser- und Alkohollösungen nicht merklich anhydrisiert werden, wie schon im allgemeinen Teil bemerkt wurde, ist bei den alkoholischen Lösungen von Chloral- und Butylchloralhydrat experimentell dadurch festgestellt worden, daß die Kurven zwischen 15° und 70° unverändert blieben. Allerdings wichen die Kurven

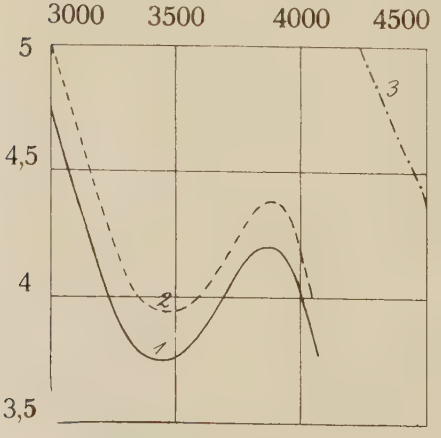
[1]) J. Lond. Chem. Soc. **101**, 1810 (1912).

Tafel III a. **Chloral.**



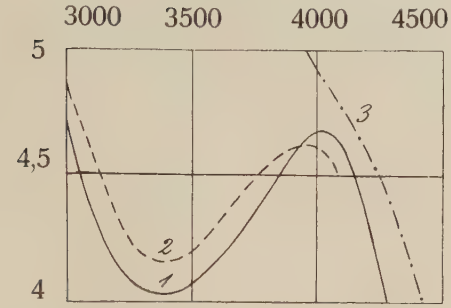
1. Chloral in $(C_2H_5)_2O$ oder $CHCl_3$.
2. Chloralhydrat in $CHCl_3 + H_2SO_4$.
3. „ in $CHCl_3$.
4. „ in C_2H_5OH.

Tafel III b. **Butylchloral.**



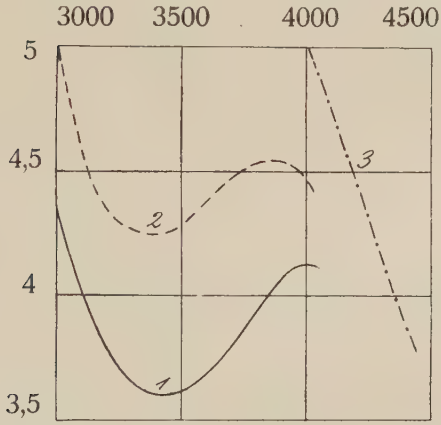
1. Butylchloral in $CHCl_3$.
2. Butylchloralhydrat in $CHCl_3$.
3. „ in C_2H_5OH.

Tafel III c. **Monochloracetaldehyd.**



1. Monochloracetaldehyd in $(C_2H_5)_2O$.
2. Halbhydrat des Aldehydes in $(C_2H_5)_2O$.
3. Halbhydrat des Aldehydes in C_2H_5OH.

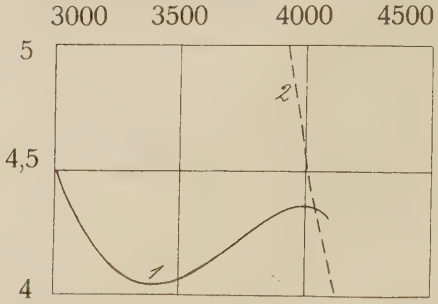
Tafel IV a. **1, 2, 3 - Trichloraceton.**



1. Trichloracetonhydrat in $CHCl_3 + H_2SO_4$.
2. Trichloracetonhydrat in $(C_2H_5)_2O$.
3. Trichloracetonhydrat in C_2H_5OH.

der bei ca. 70° aufgenommenen alkoholischen Lösungen des Trichlor- und Hexachloracetonhydrates von den bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen etwas ab; aber sicher nur in Folge einer Zersetzung, da sich in den erwärmten Lösungen freie Salzsäure nachweisen ließ und die Kurven bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder die ursprüngliche Form annahmen.

Tafel IV b. **Hexachloraceton.**



1. Hexachloraceton in $CHCl_3$ oder $(C_2H_5)_2O$.
2. Hexachloraceton in C_2H_5OH.

Nichthalogenisierte Aldehyde und Ketone.

Acetaldehyd (Tafel V) verhält sich optisch besonders auffallend gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln, namentlich Alkoholen und ist daher besonders genau untersucht worden. Seine Absorption in verschiedenen Lösungsmitteln nach dem Eintritt optischer Konstanz läßt, wie Tafel Va zeigt, erkennen, daß merkwürdiger Weise das Hydrat $CH_3CHO \quad H_2O$ stärker absorbiert als die Methyl-, Äthyl- und Amyl-Alkoholate $CH_3CHO \quad ROH$, während er in Äther-Lösung fast wie in homogenen Zustand absorbiert, also unverändert gelöst ist. Dem entspricht, daß sich Aldehyd nur mit Wasser und Alkoholen, nicht aber mit Äther unter starker Wärmeentwickelung mischt.

Ferner, während die Wasserlösungen in allen Konzentrationen von etwa 60 n bis $\frac{n}{100}$ optisch sofort identisch sind, also das Hydrat stets mit unmeßbarer Geschwindigkeit vollständig gebildet wird, werden die Alkoholate erst bei großen Überschuß des Lösungsmittels, etwa bei $\frac{n}{1}$ bis $\frac{n}{10}$ Konzentration total und mit meßbarer Geschwindigkeit gebildet; denn nach Tafel Vb wird das Absorptionsminimum, also das Maximum der Alkoholatbildung bei etwa 30 Mol Äthylalkohol erreicht, was einer Konzentration von ungefähr $\frac{2n}{3}$ entspricht, um dann konstant zu bleiben, was also bedeutet, daß in konzentrierten Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Aldehyd und Aldehydalkoholat entsprechend der Gleichung

$$CH_3 \cdot COH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3 \cdot CHO \cdots HOC_2H_5$$

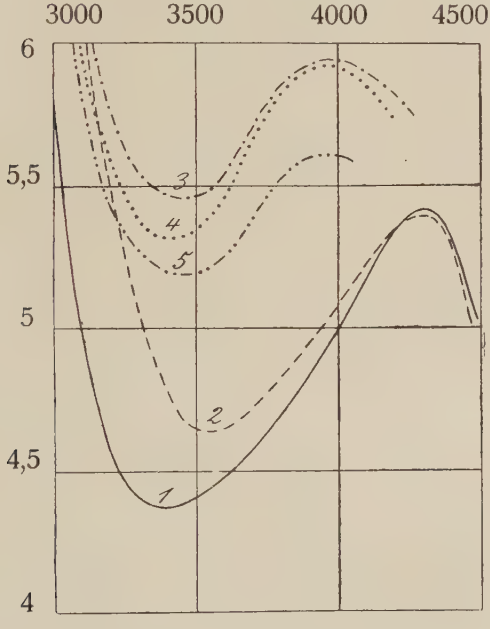
besteht, das sich erst in einer etwa $\frac{2n}{3}$ Lösung praktisch vollständig auf die Seite des Alkoholates verschoben hat.

Dadurch wird auch erklärt, daß das Beer'sche Gesetz nicht für alle Konzentrationen, sondern erst von etwa $\frac{n}{1}$ Lösung an gültig ist.

Endlich wird nach Tafel Vc die Alkoholatbildung in verdünnten Lösungen erst nach längerer Zeit vollständig, während

Tafel V. **Acetaldehyd.**

a) In verschiedenen Lösungsmitteln.

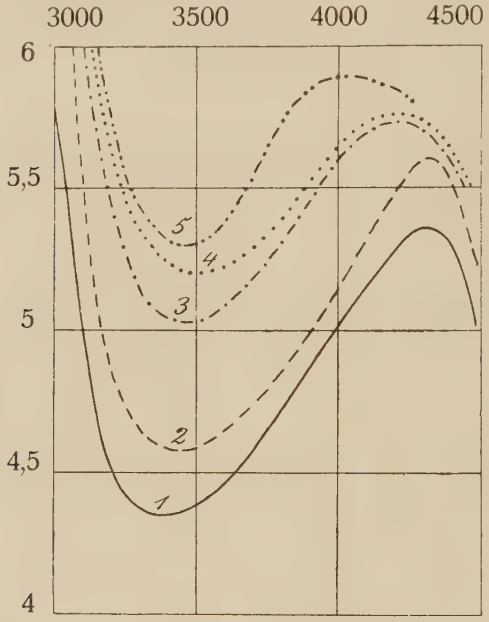


1. Homogen und in $(C_2H_5)_2O$. 2. In H_2O. 3. In CH_3OH. 4. In C_2H_5OH. 5. In $C_5H_{11}OH$.

dies allerdings in conc. Lösungen wohl wegen der hierbei stattfindenden stärkeren Erwärmung nicht zu beobachten ist. Das wird der Einfachheit halber nur für eine $\frac{n}{1}$ Lösung von Acetaldehyd in Äthylalkohol veranschaulicht.

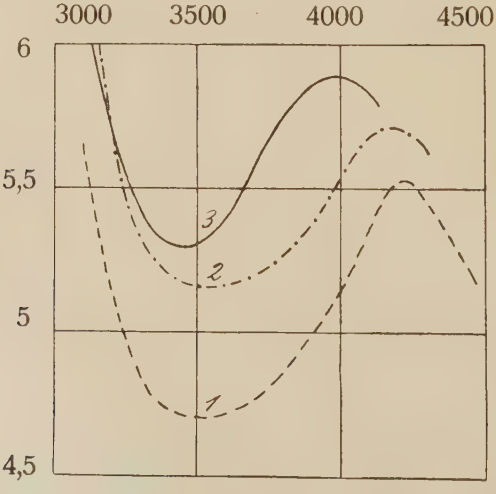
Isovaleraldehyd verhält sich nach Tafel VI in allen Lösungsmitteln ganz wie Acetaldehyd, bildet also auch in Wasser und Alkohol ein Hydrat bezw. ein Alkoholat, und letzteres auch mit meßbarer Geschwindigkeit.

b) In verschieden konz. Alkohollösungen.



1. Homogen. 2. In 1 Mol. C_2H_5OH. 3. In 3 Mol. C_2H_5OH.
4. In 7 Mol. C_2H_5OH. 5. In 30 und mehr Mol. C_2H_5OH.

c) In Alkohol zu verschiedenen Zeiten.

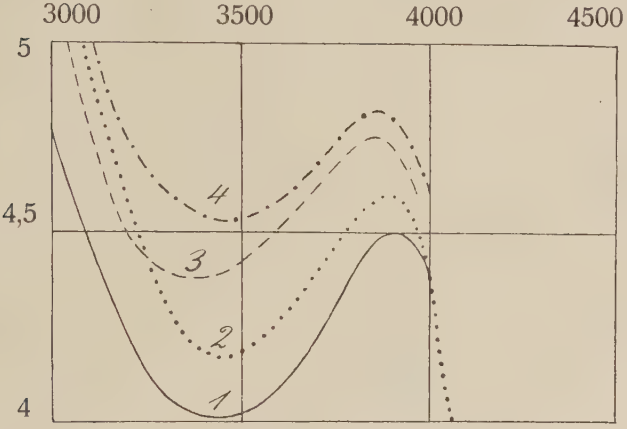


1. Nach einer halben Stunde. 2. Nach etwa 6 Stunden.
3. Nach 3 und mehr Tagen.

1, 4-Cyklohexandion (Tafel VII), das J. Lifschitz[1]) als allgemein absorbierend anführt, zeigt ebenfalls das für die einfachen Aldehyde und Ketone charakteristische Band. Es liegt nur wenig tiefer als das des Acetons und ist in den verschiedenen Lösungsmitteln noch weniger verschieden.

Obgleich Aceton durch Natrium nach Paul C. Freer[2]) zu dem festen Salz $CH_2 : CONa \cdot CH_3$ enolisiert wird, hat doch

Tafel VI. **Isovaleraldehyd.**



1. In $(C_2H_5)_2O$. 2. In H_2O. 3. In C_2H_5OH nach $^1/_2$ Stunde. 4. In C_2H_5OH nach 24 und mehr Stunden.

K. H. Meyer[3]) festgestellt, daß wenigstens in wässriger Acetonlösung keine nachweisbare Menge des Enols $CH_3 \cdot COH : CH_2$ vorhanden ist. Dennoch will neuerdings V. Henri[4]) den Nachweis der Existenz des Salzes $CH_3 \cdot CONa : CH_2$ in stark alkalischer Lösung dadurch erbracht haben, daß sich die Absorption des Acetons durch konz. Natronlauge verändert bezw. verstärkt. Dieser Schluß ist aber hinfällig; denn die so erhaltene Kurve bleibt, was V. Henri zu prüfen unterlassen hat, auch beim Ansäuern unverändert erhalten. Die Vertiefung des Bandes ist daher nicht auf Enolisierung, sondern auf Bildung von Konden-

[1]) Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organ. Säuren. Stuttgart 1914.

[2]) Ann. Chem. **278**, 116 (1894).

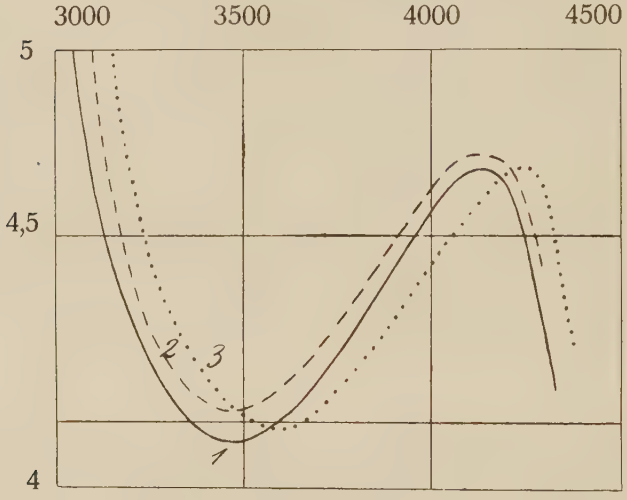
[3]) Berl. Ber. **45**, 2843 (1912).

[4]) Berl. Ber. **46**, 3627 (1913).

sationsprodukten zurückzuführen, an der allerdings die Enolform indirekt beteiligt sein wird. (Tafel VIII.)

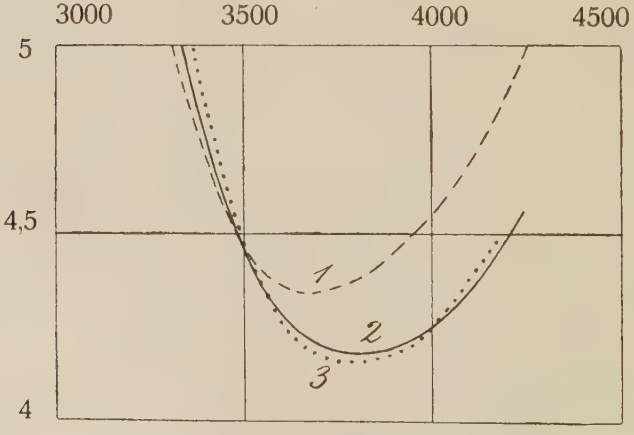
Benzaldehyd (Tafel IX) verhält sich infolge der starken Eigenabsorption des Benzolrestes zwar völlig anders als die aliphatischen Aldehyde, doch ist die optische Differenz zwischen

Tafel VII. **1, 4-Cyklohexandion.**



1. In $(C_2H_5)_2O$. 2. In C_2H_5OH. 3. In H_2O.

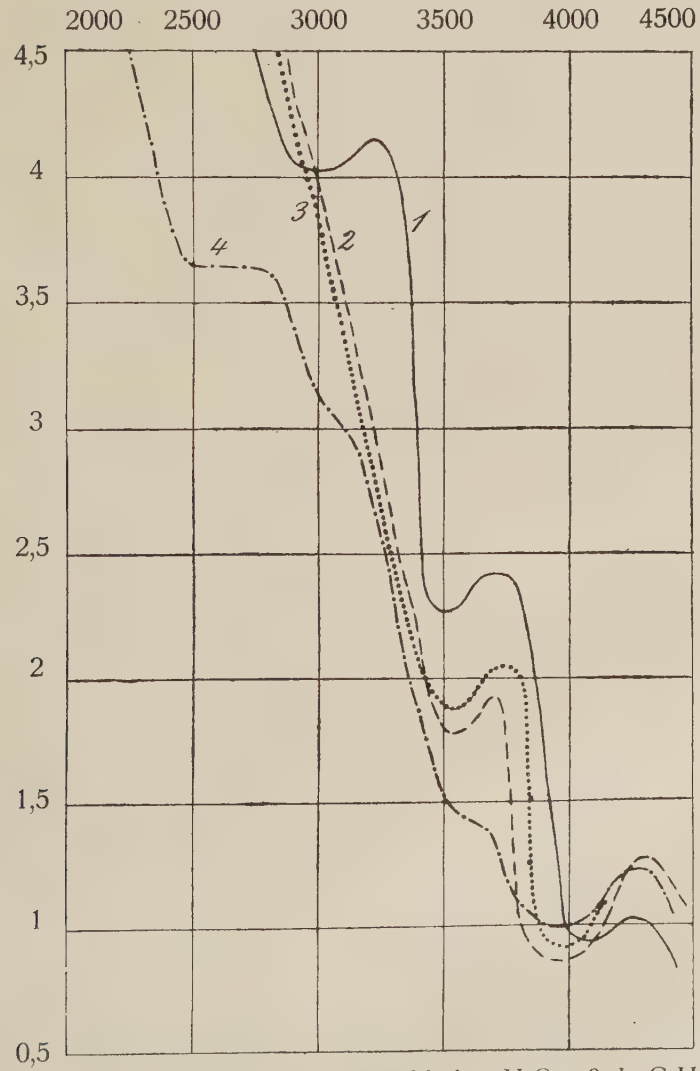
Tafel VIII. **Aceton.**



1. In C_2H_5OH. 2. In Überschuß von NaOH.
3. In Überschuß von NaOH mit HCl angesäuert.

der Ätherlösung einerseits und den wässrigen und alkoholischen Lösungen andererseits namentlich durch das Fehlen des oberen Bandes bei den letzteren so beträchtlich, daß man auch wohl hier die Existenz eines Hydrates annehmen darf. Auf das in dieselbe Tafel aufgenommene Benzil wird erst unten Bezug genommen werden.

Tafel IX. **Benzaldehyd und Benzil.**



1. Benzaldehyd in $(C_2H_5)_2O$. 2. In luftfreiem H_2O. 3. In C_2H_5OH.
4. Benzil in C_2H_5OH (nach Nowak).

Vicinale Polyketone (Tafeln X bis XV).

Diacetyl, s-Tetrabromdiacetyl, Triketopentan, Phenylmethyltriketon, Diphenyltetraketon, Alloxane.

Wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, besitzen die vicinalen Polyketone ein hochliegendes Farbband, das also in das sichtbare Spektralgebiet reicht und ein tiefliegendes Ultraviolettband. Ersteres wird durch jede neu hinzutretende Karbonylgruppe sowohl nach unten als auch nach links, also nach dem Gebiete der größeren Wellenlängen hin verschoben, wie denn auch die Diketone gelb, die Triketone orange und die Tetraketone rot sind. Das Ultraviolettband bleibt dabei in dem ursprünglichen Spektralbereiche, wird aber gleichfalls nach unten verschoben. Dies zeigt Tafel X durch den optischen Vergleich von Diacetyl, Triketopentan und Diphenyltetraketon. Die phenylierten Polyketone unterscheiden sich von den methylierten durch tiefere Lage beider Bänder in den gleichen Spektralbereichen, was auf Tafel XI durch Vergleich der Kurven von Triketopentan, Methylphenyltriketon und Diphenyltriketon veranschaulicht wird.

Mit Ausnahme des Diacetyls und seines Tetrabromderivates bilden die untersuchten Polyketone feste, beständige Hydrate. Die Absorptionskurven dieser Hydrate und natürlich auch der freien Polyketone in Wasser und Alkoholen zeigen nur noch das Ultraviolettband, aber nicht mehr das Farbband. Diese Lösungen sind ebenso wie die Hydrate an sich farblos, nur das Diphenyltetraketon ist auch in Wasser und Alkoholen entsprechend dem einzig bekannten Tetraketonhydrat $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ gelb, wohl weil dieses Hydrat immer noch ein vicinales Diketon bleibt.

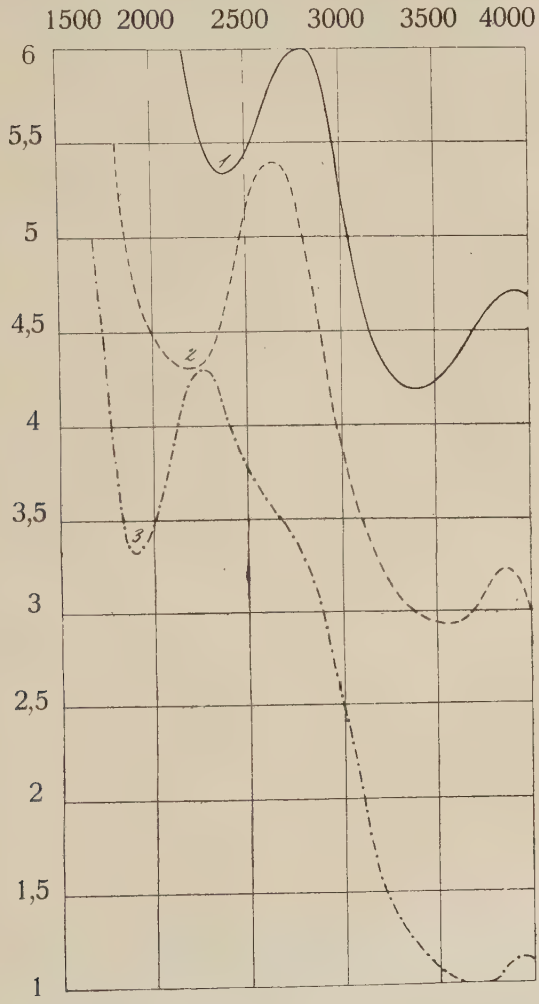
Diacetyl löst sich, worauf bisher noch nicht aufmerksam gemacht worden ist, in Wasser mit viel schwächerer Farbe auf als in indifferenten Lösungsmitteln und zeigt dementsprechend (siehe Tafel XII) auch eine Verschiebung des Farbbandes nach oben, wird also wie der Aldehyd nur ein Hydrat, aber keine Dioxyverbindung bilden.

Das gelbe s-Tetrabromdiacetyl löst sich nicht nur nach Keller[1]) in heißem Wasser, sondern auch, was noch nicht bekannt war, in kaltem wässrigem Methylalkohol bereits in der Kälte völlig farblos auf und hat, wie danach anzunehmen war,

[1]) Berl. Ber. **23**, 36 (1890).

das Farbband in diesen Lösungen völlig verloren (siehe Tafel XII). Es ist also nicht als Hydrat, sondern als Dioxyverbindung $CHBr_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot CHBr_2$ in Wasser gelöst.

Tafel X. **Optischer Einfluß der Zahl der Karbonyle.**

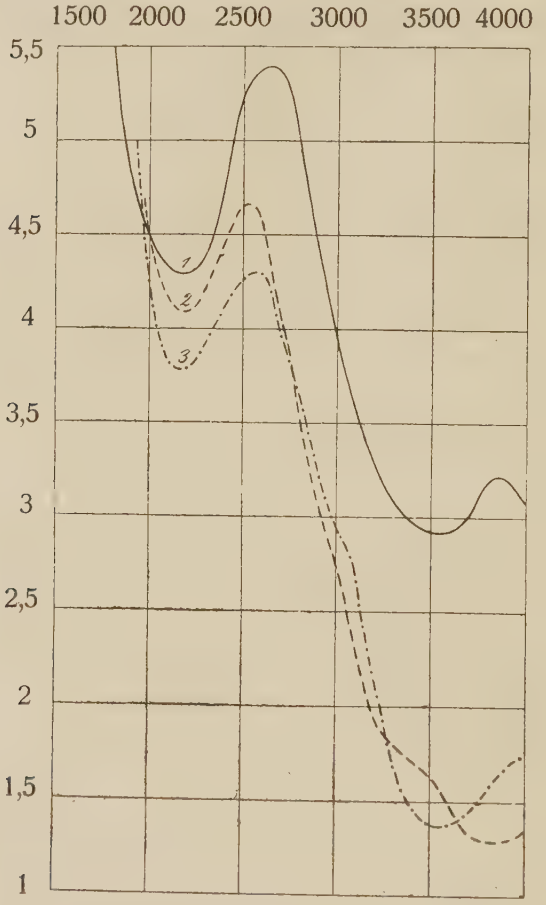


1. $CH_3(CO)_2CH_3$ in $CHCl_3$. 2. $CH_3(CO)_3CH_3$ in $CHCl_3$.
3. $C_6H_5(CO)_4C_6H_5$ in $CHCl_3$.

Triketopentan $CH_3 \cdot (CO)_3 \cdot CH_3$ verhält sich nach Tafel XIII in verschiedenen Lösungen dadurch optisch abnorm, daß sein Ultraviolettband in allen Medien verschieden hoch liegt;

und zwar in Wasser am höchsten, in Chloroform am tiefsten. Wahrscheinlich wird in Wasser nicht nur die Dioxyverbindung $CH_3 \cdot CO \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, sondern wie beim Acetaldehyd

Tafel XI. **Einfluß der Phenylgruppen.**



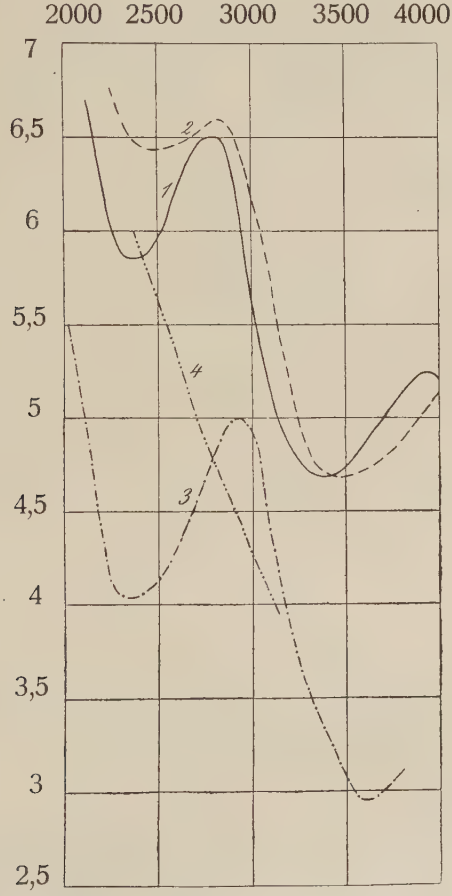
1. Dimethyltriketon (Triketopentan) in $CHCl_3$.
2. Phenylmethyltriketon in $CHCl_3$.
3. Diphenyltriketon in $CHCl_3$ (nach Retinger).

auch noch ein Hydrat derselben und in Alkohol-Lösungen das entsprechende Alkoholat existieren.

Phenylmethyltriketon $C_6H_5 \cdot (CO)_3 \cdot CH_3$ verhält sich in Chloroform und in Alkohol nach Tafel XIV ganz ähnlich dem Triketopentan.

Im übrigen gilt von den angeführten Polyketonen das im allgemeinen Teil Gesagte. Ihre Hydrate werden, wie das Chloralhydrat in indifferenten Mitteln ebenfalls mehr oder minder leicht partiell und durch Digerieren dieser Lösungen mit Phosphorpent-

Tafel XII. **Diacetyl und Tetrabromdiacetyl.**

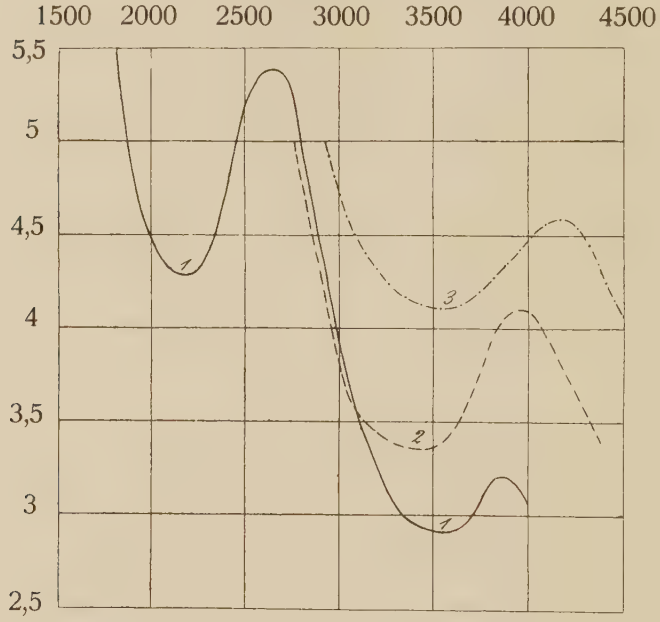


1. Diacetyl in $(C_2H_5)_2O$ oder $CHCl_3$.
2. Diacetyl in H_2O.
3. s-Tetrabromdiacetyl in $(C_2H_5)_2O$ (nach Retinger).
4. s-Tetrabromdiacetyl in wässrigem CH_3OH.

oxyd oder konz. Schwefelsäure total anhydrisiert. Nur auf diese Weise war es möglich, das wegen seiner großen Affinität zum Wasser kaum zu isolierende rote Diphenyltetraketon (Tafel XIV) optisch zu untersuchen.

Benzil verhält sich zu den übrigen Polyketonen ähnlich wie der Benzaldehyd zu den aliphatischen Aldehyden und ist deshalb auch neben diesem auf Tafel IX aufgenommen worden. Die Eigenabsorption der Benzolreste ist im Vergleich zu der der Karbonylgruppen noch so stark, daß sie letztere zum Teil überdeckt.

Tafel XIII. **Triketopentan.**



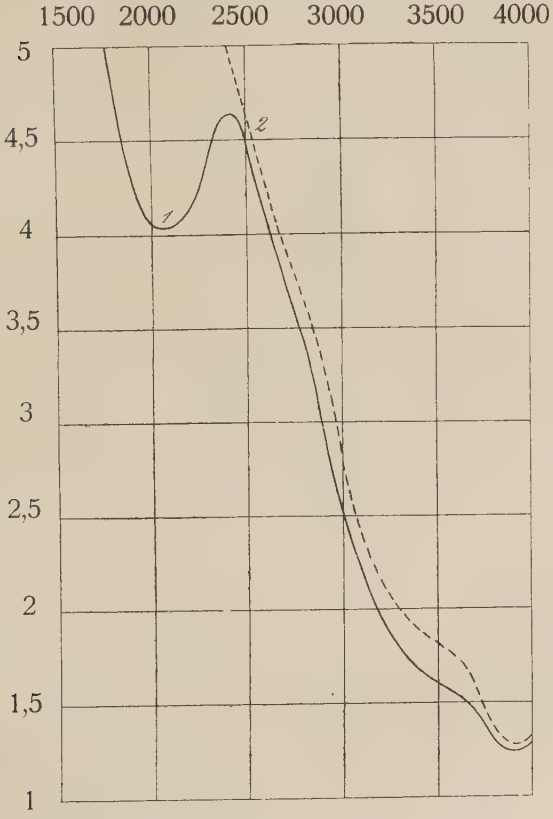
1. Triketopentan in Äther oder Chloroform.
2. Triketopentanhydrat in Alkohol.
3. Triketopentanhydrat in Wasser.

Die Alloxane, von denen nur das am leichtesten zugängliche und rein zu erhaltende Dimethylalloxan eingehend optisch untersucht wurde, besitzen wie bereits erwähnt im Unterschiede von den echten Triketonen mit der Gruppe C—CO—CO—CO—C nur ein Farbband, aber kein Ultraviolettband. (Tafel XVI.) Dieses fehlt deshalb, weil in den Alloxanen mit der Gruppe N—CO—CO—CO—N die zwei äußeren Karbonyle nicht an Kohlenstoff, sondern nur an Stickstoff gebunden sind. Hierdurch wird aber, wie der optische Vergleich des nur sehr schwach allgemein absorbierenden Harnstoffs H_2N- CO—NH_2 mit dem selektiv absor-

bierenden Aceton $CH_3—CO—CH_3$ zeigt, keine selektive Absorption erzeugt. So absorbieren auch die Lösungen der Hydrate bezw. der Anhydride der Alloxane in Wasser oder Alkohol nach Tafel XVI nur schwach allgemein.

Tafel XIV.

Phenylmethyltriketon.



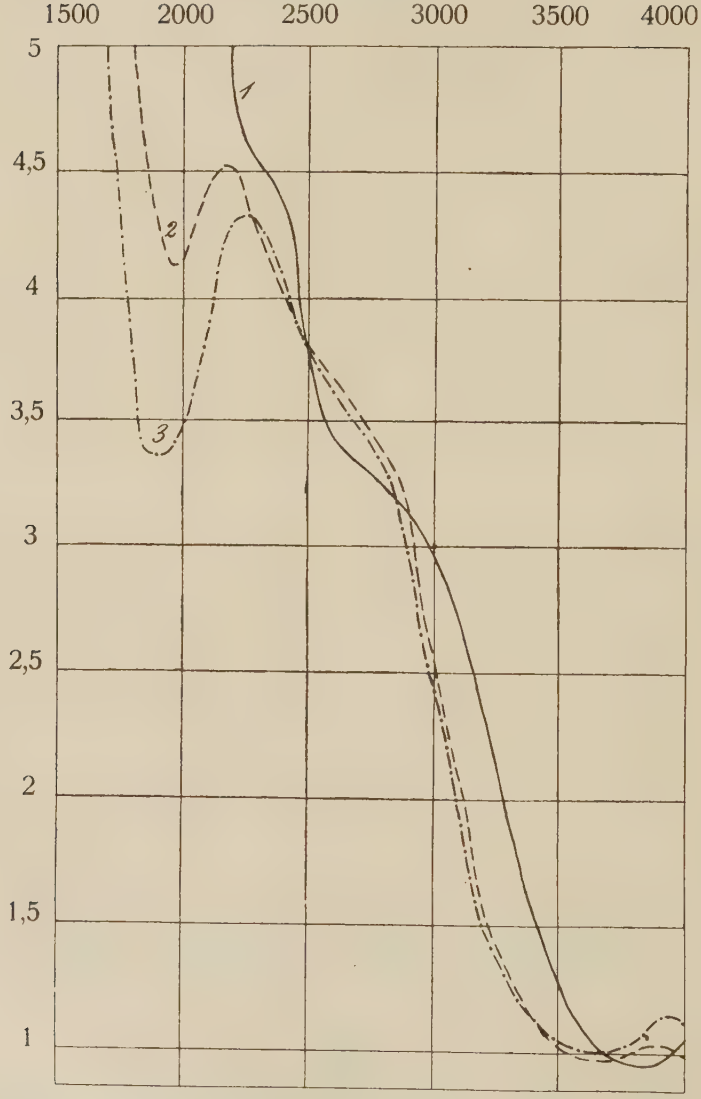
1. Phenylmethyltriketon in $(C_2H_5)_2O$ oder $CHCl_3$.
2. Phenylmethyltriketon in wässrigem C_2H_5OH.

Chinone.

Die gewöhnlichen Chinone sind optisch bereits eingehend untersucht worden. Sie verändern sich in allen Lösungsmitteln nur wenig. Neu auf die optische Veränderlichkeit hin untersucht wurde nur das strukturell einem vicinalen Diketon sehr ähnliche aber

Tafel XV.

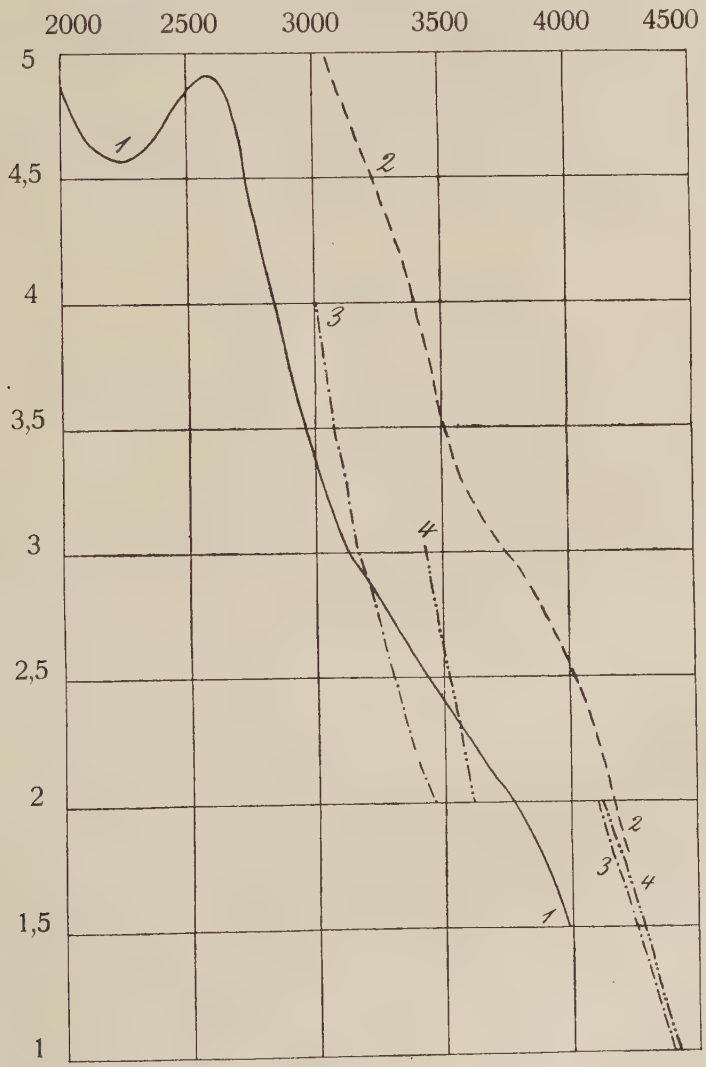
Diphenyltetraketon.



1. Diphenyltetraketonhydrat in C_2H_5OH.
2. Diphenyltetraketonhydrat in $CHCl_3$.
3. Diphenyltetraketonhydrat in $CHCl_3 + P_2O_5$.

Tafel XVI.

Dimethylalloxan, Dialursäure und Alloxantin.



1. Dimethylalloxan-Anhydrid in $CHCl_3$.
2. Dimethylalloxan-Anhydrid in H_2O oder C_2H_5OH.
3. Kaliumdialurat in H_2O. Dialursäure in H_2O. 1 Mol. Kaliumdialurat + 1 Mol. Alloxan in H_2O. 1 Mol. Dialursäure + 1 Mol. Alloxan in H_2O. Alloxantin in H_2O.
4. Acetyldialursäure in H_2O.

ringförmige Kampferchinon. Dieses besitzt ein tiefes Farbband, dessen Lage aber, wie schon erwähnt, sich in verschiedenen Lösungsmitteln nicht verändert, und dessen Kurven daher in allen Medien mit der von Stewart und Baly[1]) gefundenen Kurve übereinstimmen. Es unterscheidet sich hierin ebenso wesentlich von dem nach von Rosen[2]) in Lösung sehr veränderlichen und zersetzlichen Tetrachlororthochinon, als auch von dem anscheinend nächst verwandten Diacetyl dadurch, daß es weder eine Dihydroxylverbindung noch ein optisch nachweisbares Hydrat bildet.

Ringförmige Keto-Enole.

Untersucht worden sind die hierher gehörigen Spaltungsprodukte der Chloranilsäure: sogen. Trichlortriketopentamethylen, sogen. Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure und sogen. Trichlortetraketohexamethylenhydrat sowie das von Claisen[3]) entdeckte Enol aus Dimethyl- und Diphenyltriketopentamethylen. Ihre Kurven finden sich auf den Tafeln XVII, XVIII und XIX.

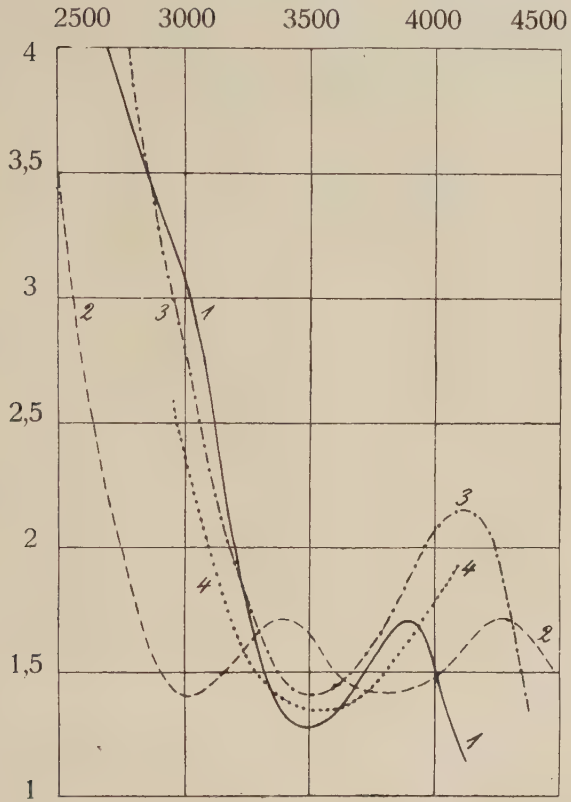
Sie charakterisieren sich bereits durch ihre Ähnlichkeit mit den Kurven der Enolformen des Acet- und Oxalessigesters (Tafel XVII) ebenso wie durch ihre saure Natur als Keto-Enole.

Wie schon im allgemeinen Teil bemerkt, rührt der optische Unterschied der Enole des Trichlortriketopentamethylens und des Trichlortetraketohexamethylenhydrates in Wasser und Äther nicht davon her, daß diese Stoffe nur in Wasser, nicht aber in Äther dissoziiert sind. Dies wird dadurch widerlegt, daß die Absorption der wässrigen Lösung des Trichlortriketopentamethylens völlig unverändert bleibt, auch wenn durch sehr großen Überschuß von Salzsäure die Dissoziation fast vollständig zurückgedrängt wird. Es werden vielmehr, wie im allgemeinen Teil durch Formeln veranschaulicht wurde, wohl zwei isomere Keto-Enole bestehen, und zwar das eine nur als Hydrat im Wasser, das andere nur in ätherischer Lösung.

Auch das Claisen'sche sogen. Oxalyldiäthylketon, dessen Struktur bisher noch nicht sicher erwiesen worden ist, ist, wie Tafel XVIII zeigt, optisch den beiden eben besprochenen Keto-

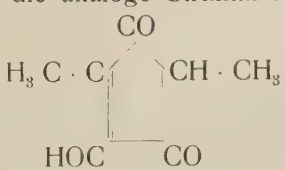
[1]) J. Lond. Chem. Soc. **1906**, 496.
[2]) Dissert. Leipzig 1910.
[3]) Anm. Chem. **284**, 248 (1895).

Tafel XVII. **Ringförmige Keto-Enole.**



1. Enol des Trichlortriketopentamethylens in $(C_2H_5)_2O$ oder $CHCl_3$.
2. Ammonsalz in H_2O oder in überschüssiger HCl.
3. Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure in $(C_2H_5)_2O$ oder H_2O.
4. Na-Salz des Oxalessigsäure-Dimethylesters in H_2O (nach Meinke).

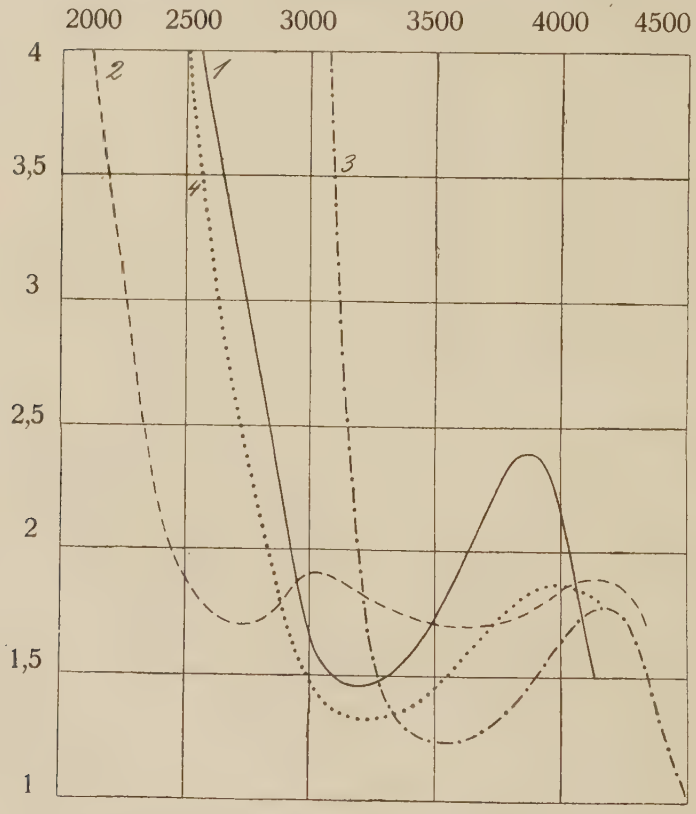
Enolen so ähnlich, daß es danach als Enol des sym. Dimethyltriketopentamethylens die analoge Strukturformel



besitzen muß.

Die farblosen bezw. nur schwach gelben Monometallsalze der hier angeführten Keto-Enole sind wenig charakteristisch. Es wurden nur das Ammonsalz des sogen. Trichlortriketopentamethylens (Tafel XVII) und die Mononatriumsalze des sogen. Dimethyl- und Diphenyltriketopentamethylens (Tafeln XVIII und

Tafel XVIII. **Ringförmige Keto-Enole.**



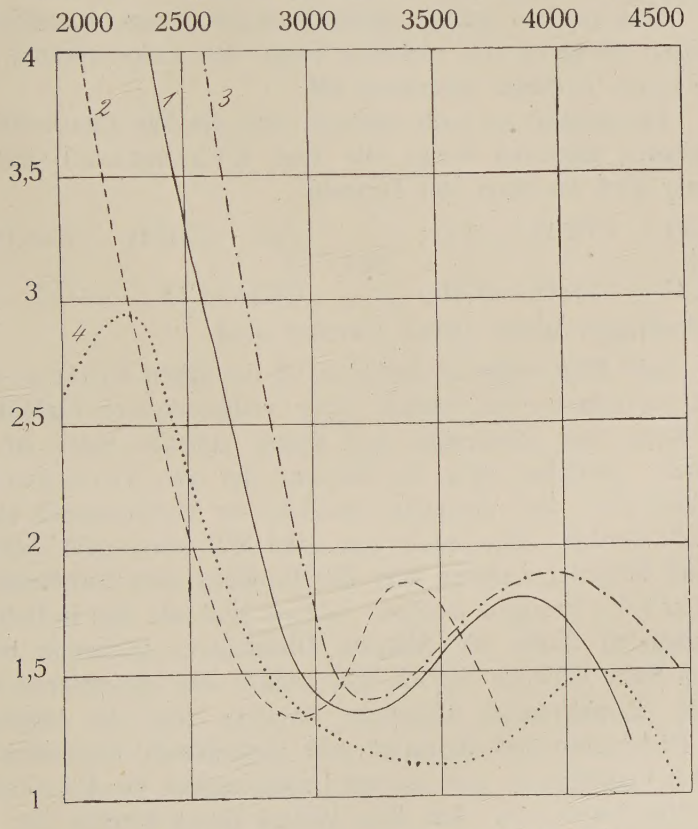
1. sogen. Trichlortetraketohexamethylenhydrat in $(C_2H_5)_2O$.
2. „ „ „ in H_2O.
3. „ Dimethyltriketopentamethylen in C_2H_5OH.
4. „ „ „ + n Mol. KOH.

XIX) optisch untersucht. Hervorzuheben ist jedoch, daß das Salz des Trichlorderivates optisch identisch mit dem freien Enol ist, während die Absorptionskurven der Salze der beiden letzteren Verbindungen wie die des Na-Acetessigesters nach dem Rot hin verschoben sind.

Violette Salze aus Keto-Enolen und Alloxantinen.

Sym. Diphenyltriketopentamethylen (sog. Oxalyldibenzylketon) bildet nach Claisen [1]) außer den gelben Monometallsalzen,

Tafel XIX. **Sym. Diphenyltriketopentamethylen.**



1. s-Diphenyltriketopentamethylen in Alkohol.
2. Mononatriumsalz des „ „ „
3. Monoacetylderivat des „ „ „
4. Natriumsalz des Acetylderivates in „

wie schon gesagt, noch tiefblaue Dimetallsalze, deren Strukturformeln im allgemeinen Teil bereits angeführt worden sind.

[1]) Ann. Chem. **294**, 248 (1895).

Diese Salze werden auch in Wasser mit blauvioletter Farbe gelöst, aber mehr oder weniger rasch zersetzt.

Optisch untersucht wurden nur die etwas beständigeren Salze des Acetylderivates (Tafel XIX). Diese Salze absorbieren zwar im Ultraviolett ganz ähnlich wie das freie Acetylderivat, zeigen aber an der Grenze des sichtbaren Spektralgebietes sehr starke Absorption.

Eine gewisse optische Ähnlichkeit mit diesen blauen Salzen besitzen übrigens die violetten Salze der Chloranilsäure, die v. Rosen[1]) optisch untersucht hat.

Gelegentlich sei auch erwähnt, daß die aus Chloranilsäure erhaltenen isomeren Äther, die nach Kehrmann[2]) strukturisomer sind, im Sinne der Formeln

$$\begin{array}{l} CO\text{—}COCH_3 = CCl \\ | \qquad\qquad | \\ CCl = COCH_3 - CO \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CO\text{—}COCH_3 = COCH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CCl = CCl \text{——} CO \end{array}$$

merkwürdiger Weise optisch identisch sind.

Schließlich sollte im Anschluß an die Arbeit Retingers[3]) noch versucht werden, optisch einen vollständigeren Einblick in die Natur des Alloxantins und seiner violetten Salze zu gewinnen. Zunächst sollte die Existenz der von Retinger als farblose Salze des Alloxantins bezeichneten Verbindungen sicher gestellt werden. Wie jedoch aus Tafel XVI hervorgeht, können optisch keinerlei Schlüsse über das Bestehen oder Nichtbestehen solcher Salze gezogen werden. Erstens sind alle hier in Betracht kommenden Stoffe wie Alloxan, Dialursäure, Alloxantin bezw. deren Salze einander optisch sehr ähnlich und absorbieren sehr wenig charakteristisch allgemein, zweitens sind die Lösungen von Dialursäure und Alloxantin sehr veränderlich, namentlich bei starker Verdünnung, was aus der Unstimmigkeit des Beer'schen Gesetzes hervorgeht. Aus dem Verlauf dieser Kurven bei den stärksten Verdünnungen sowie aus dem allmählichen Verschwinden der für den Alloxantinkomplex bekannten charakteristischen Barytreaktion nach längerem Stehen und dem Erscheinen bezw. Bestehenbleiben der Reaktion auf Alloxan mittels Ferrosulfat und Ammoniak kann nur geschlossen werden, daß sich Alloxantin

---

[1]) Diss. Leipzig 1910.
[2]) J. pr. Chem. **43**, 260 (1891).
[3]) Diss. Leipzig 1913.

schon in Lösung durch Luftsauerstoff zu Alloxan oxydiert. Es ist demnach schwer zu entscheiden, ob etwa in einer frischen Lösung von Kaliumdialurat und Alloxan beide Komponenten getrennt bestehen oder zum Alloxantinkomplex vereint sind oder ob, was am wahrscheinlichsten ist, ein Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen vorhanden ist. Was die violetten Alloxantinsalze anbetrifft, so lassen sie sich wegen ihrer Unbeständigkeit in Lösungsmitteln optisch nicht untersuchen.

Lebenslauf.

Ich, Felix Krämer, ev.-luth. Konfession, wurde am 18. August 1891 in Leipzig geboren, besuchte nach zunächst erhaltenem Elementarunterricht die I. Realschule in Leipzig und trat sodann in die Oberrealschule daselbst ein, die ich im Jahre 1911 mit dem Reifezeugnis verließ. Im Sommersemester 1911 bezog ich behufs Studiums der Chemie die Universität Leipzig, unterzog mich im Wintersemester 1912/13 bezw. Sommersemester 1913 dem Chemischen Verbandsexamen und beendete meine Studien im Wintersemester 1914/15.